

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

Quantificação da Fracção de Carbono Neutro nos Resíduos com Potencial para Valorização Energética

Inês Almeida Basto Alvarez Gamito

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do ambiente, perfil Engenharia Sanitária.

Orientação Científica:
Professora Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira

LISBOA

2008

Agradecimentos

Em primeiro lugar à minha orientadora professora Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira, pela disponibilidade demonstrada, pelo apoio, paciência e acompanhamento, os meus sinceros agradecimentos.

Às minhas queridas colegas, Ana Pernes, Diana Farinha, Mafalda Martins e Misael Letras que me acompanharam e partilharam comigo as dificuldades e adversidades deste projecto, muito obrigada pela ajuda, apoio e dedicação.

À Engenheira Maria José Correia pela paciência, dedicação, tempo dispendido no laboratório e toda a simpatia demonstrada ao longo destes meses de realização da dissertação.

A todos os funcionários da AMARSUL cuja ajuda em todo o procedimento da recolha das amostras foi imprescindível.

À Professora Ana Amaro do ISG pelos esclarecimentos de estatística, fundamentais para a execução da dissertação.

Ao Eng.º José Bravo Ferreira, director da Fábrica SECIL e ao Eng.º Luís Realista, administrador da empresa AVE (Gestão Ambiental e Valorização Energética, SA), pela disponibilidade e esclarecimento de algumas questões importantes sem as quais seria difícil a conclusão da dissertação.

A todos os colegas e amigos que, de uma forma ou de outra, me apoiaram e ajudaram durante a realização da dissertação.

Em especial ao meu marido, que nunca deixou de acreditar em mim, pelo apoio incondicional, ajuda e incentivo demonstrados em todos os momentos.

E finalmente, ao meu pai, por todo o empenho, esforço e ajuda na realização da dissertação e à minha mãe por todo o carinho e atenção sempre demonstrados, muito obrigada.

Resumo

A queima de combustíveis fósseis é a maior intervenção humana sobre o clima global, representando cerca de 80% das emissões antropogénicas de GEE. Nesta dissertação é estudada a opção de substituição de um combustível fóssil por um combustível rico em Biomassa (refugos do embalão e rejeitados de TMB), de maneira a reduzir as emissões de CO₂. Estes dados foram analisados à luz do CELE, como forma de obtenção de créditos de carbono para o Protocolo de Quioto resultantes da queima de carbono neutro cujas emissões não são contabilizadas no balanço nacional de emissões.

Esta redução das emissões de GEE associada ao desvio de resíduos dos aterros constitui vantagens significativas indicando o CDR como um combustível com potencial.

Para o refugo do embalão foram obtidos valores de Biomassa de cerca 36% e para a fracção Não Biomassa de 55% enquanto que o rejeitado do TMB apresenta 72% de Biomassa e 14% de Não Biomassa.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a queima destes combustíveis ricos em Biomassa é uma solução viável para a redução das emissões de CO₂ para uma percentagem de 20% quando comparada com a queima de 100% de um combustível fóssil (redução de 20 843 tCO₂/ano para o refugo do embalão e de 44 371 tCO₂/ano para o rejeitado de TMB).

No entanto, apesar dos benefícios apontados, características como a heterogeneidade do material e a elevada humidade têm de ser tidas em consideração na utilização destes combustíveis.

Palavras-chave: CO₂, Biomassa, carbono neutro, CDR, comércio de emissões, combustível alternativo.

Abstract

Burning of fossil fuels is the largest human intervention on the global climate, representing about 80% of the anthropogenic GHG emissions. In this dissertation is presented the option of replacing a fraction of the fossil fuel for a bio-waste (MSW), in order to reduce CO₂ emissions. These data were analyzed in the context of the European Union Emissions Trading Scheme, as a way of obtaining carbon credits for the Kyoto Protocol resulting from the burning of biogenic carbon, whose emissions are not accounted for the national balance emissions.

This reduction of GHG emissions associated with the decreasing of waste in landfills brings benefits, indicating the RDF as a fuel with a good potential.

For the sample of *refugo do embalagem* were obtained values of about 36% for Biomass and 55% for Non Biomass. On the other hand, for the sample of *rejeitado do TMB*, the values were 72% for Biomass fraction and 14% for Non Biomass fraction.

The results have concluded that the combustion of these Biomass rich fuels is a viable solution for reducing CO₂ emissions, in a percentage of 20%, when compared with a combustion of 100% of a fossil fuel (reduction of 20 843 tCO₂/year and 44 371 tCO₂/year).

However, despite the benefits mentioned, characteristics such as heterogeneity of the material and high moisture content must be taken into consideration.

Keywords: CO₂, Biomass, neutral carbon, RDF, emissions trading, alternative fuel.

Índice

Agradecimentos	1
Resumo	2
Abstract	3
Índice	4
Índice de Figuras	7
Índice de Quadros	9
Lista de Símbolos e Abreviaturas	11
1. Introdução	12
1.1. Aspectos Gerais	12
1.2. Objectivos	15
1.3. Estrutura da Dissertação	16
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1. A emissão de GEE e o aquecimento global	17
2.2. Medidas de redução da emissão de CO ₂	19
2.2.1. Protocolo de Quioto	19
2.2.2. Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC)	22
2.2.3. Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE)	23
2.3. O Carbono	25
2.3.1. Ciclo do Carbono	25
2.3.2. Captura e armazenamento de Carbono	27
2.4. Principais emissões de CO ₂	31
2.4.1. Produção de Energia Eléctrica	32
2.4.2. Processos Industriais	33
2.4.3. Sector dos Resíduos	34
2.5. Cálculo das Emissões de CO ₂	36
2.6. Combustíveis alternativos	38
2.6.1. Utilização de CDR como Combustível alternativo	39
2.6.1.1. Composição dos RSU	40
2.6.1.2. Viabilidade de mercado para o CDR	42
2.7. Métodos para a determinação da Biomassa nos resíduos	46
2.8. Limitações do Método de Digestão Selectiva	47
3. Procedimento Experimental	48

3.1. Recolha e tratamento das amostras do refugo do embalão e rejeitado do TMB -----	48
3.2. Métodos Analíticos -----	53
3.2.1. Humidade -----	53
3.2.2. Cinzas -----	53
3.2.3. Poder Calorífico Inferior (PCI) -----	54
3.2.4. Análise Elementar -----	56
3.2.5. Biomassa e Não Biomassa -----	56
3.2.6. Resumo dos métodos analíticos -----	59
3.2.7. Cálculo das emissões de CO ₂ -----	60
4. Apresentação e Discussão de Resultados -----	61
4.1. Refugo do embalão -----	62
4.1.1. Caracterização físico-química -----	62
4.1.2. Caracterização elementar: C, H, N, O -----	63
4.1.3. Conformidade com as normas CEN, EURITS e Secil -----	64
4.1.4. Caracterização da Biomassa e Não Biomassa -----	65
4.1.5. Cálculo das emissões de CO ₂ -----	71
4.2. Rejeitado do TMB -----	72
4.2.1. Caracterização físico-química -----	72
4.2.2. Caracterização elementar: C, H, N, O -----	73
4.2.3. Conformidade com as normas CEN, EURITS e Secil -----	74
4.2.4. Caracterização da Biomassa e Não Biomassa -----	75
4.2.5. Cálculo das emissões de CO ₂ -----	82
4.3. Discussão dos resultados -----	83
4.3.1. Relação entre o PCS, a fracção Não Biomassa e o teor em carbono -----	83
4.3.2. Comparação com outros CDR -----	87
5. Considerações Finais -----	90
5.1. Refugo do embalão -----	90
5.2. Rejeitado do TMB -----	91
6. Conclusões e Trabalho Futuro -----	92
7. Referências Bibliográficas -----	94
Anexos -----	99
Anexo I – Caracterização físico-química do refugo do embalão e do rejeitado do TMB -----	100
Anexo II – Caracterização elementar do refugo do embalão e do rejeitado do TMB -----	105

Anexo III – Caracterização da Biomassa e da Não Biomassa no refugo do embalão e no rejeitado do TMB-----	108
---	-----

Índice de Figuras

Figura 2.1. Emissões mundiais de CO ₂ em 2004 derivadas do uso de combustíveis fósseis (Quadrelli e Peterson, 2007) -----	18
Figura 2.2. Índice de aumento das emissões de GEE em Portugal (IA, 2007) --	21
Figura 2.3. Ciclo natural do carbono em Biliões de toneladas (Fundamentals of physical geography, 2006)-----	25
Figura 2.4. Opções para o armazenamento de CO ₂ após a sua captura e sequestro (SEED, 2005) -----	30
Figura 2.5. Emissões de GEE em 2005 em Portugal, por sector (IA, 2007) -----	31
Figura 2.6. Emissões de GEE resultantes dos processos industriais em Portugal no ano de 2005 (IA, 2007) -----	33
Figura 2.7. Deposição de RSU em aterro na EU em 1995 e 2005 (AEA, 2008) -	34
Figura 2.8. Emissões de GEE na EU provenientes do sector dos resíduos (AEA, 2008) -----	35
Figura 2.9. Taxa de substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos na Europa entre 2001 e 2003 (SECIL, 2006) -----	39
Figura 2.10. Composição típica dos RSU entre 1996 e 2001 (APA, 2008)-----	41
Figura 2.11. Conteúdo em carbono biogénico nos RSU (Moller, 2007) -----	42
Figura 3.1. Linha de triagem do Centro de Triagem de embalagens de Palmela	50
Figura 3.2. Linha de descarga de resíduos da Central de TMB de Setúbal -----	51
Figura 3.3. Pilha do rejeitado de TMB após trituração com granulometria de 20 mm-----	53
Figura 3.4. Analisador Elemental Carlo Erba Strum DP200 CNHS -----	56
Figura 3.5. Método da Digestão Selectiva-----	57
Figura 4.1. Composição físico-química do refugo do embalão -----	63
Figura 4.2. Composição elementar média do refugo do embalão-----	64
Figura 4.3. Não Biomassa do refugo do embalão-----	66
Figura 4.4. Composição do refugo do embalão em peso seco -----	66
Figura 4.5. Composição do refugo do embalão em peso húmido -----	67
Figura 4.6. Carbono na fracção Não Biomassa do refugo do embalão-----	67
Figura 4.7. Azoto na fracção Não Biomassa do refugo do embalão-----	69
Figura 4.8. Composição elementar da fracção Não Biomassa do refugo do embalão em peso seco-----	69
Figura 4.9. Composição elementar do refugo do embalão em peso seco -----	70

Figura 4.10. Composição elementar do refugo do embalão em peso húmido---	70
Figura 4.11. Composição físico-química do rejeitado do TMB-----	73
Figura 4.12. Composição elementar média do rejeitado do TMB -----	74
Figura 4.13. Não Biomassa do rejeitado do TMB -----	76
Figura 4.14. Composição do rejeitado do TMB em peso seco -----	77
Figura 4.15. Composição do rejeitado do TMB em peso húmido-----	77
Figura 4.16. Carbono na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB -----	78
Figura 4.17. Azoto na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB -----	79
Figura 4.18. Hidrogénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB-----	79
Figura 4.19. Oxigénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB-----	80
Figura 4.20. Composição elementar da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB (peso seco)-----	80
Figura 4.21. Composição elementar do rejeitado do TMB em peso seco -----	81
Figura 4.22. Composição elementar do rejeitado do TMB em peso húmido-----	81
Figura 4.23. Relação do PCS versus proporção da fracção Não Biomassa-----	85
Figura 4.24. Relação do PCS versus teor em carbono-----	85

Índice de Quadros

Quadro 1.1. Especificações CEN/TS 343, Secil e EURITS -----	14
Quadro 2.1. PCI das diferentes fracções de resíduos (AEA, 2008) -----	41
Quadro 2.2. Propriedades físico-químicas de um combustível rico em Biomassa e do carvão (Demirbas, 2003)-----	43
Quadro 3.1. Datas das campanhas e quantidades amostradas do refugo do embalão -----	48
Quadro 3.2. Datas das campanhas e quantidades amostradas do rejeitado do TMB -----	49
Quadro 3.3. Resíduos removidos do refugo do embalão -----	50
Quadro 3.4. Resíduos removidos do rejeitado do TMB -----	52
Quadro 3.5. Métodos analíticos utilizados na análise do refugo do embalão e rejeitado do TMB -----	59
Quadro 4.1. Caracterização físico-química do refugo do embalão (valor médio e intervalo de confiança)-----	62
Quadro 4.2. Resultados dos testes estatísticos para o PCS e PCI do refugo do embalão -----	62
Quadro 4.3. Composição elementar do refugo do embalão (valor médio e intervalo de confiança)-----	63
Quadro 4.4. Verificação da conformidade dos resultados do refugo do embalão com as especificações CEN/TS 343, Secil e EURITS-----	64
Quadro 4.5. Resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do refugo do embalão-----	65
Quadro 4.6. Biomassa do refugo do embalão para as dez campanhas-----	66
Quadro 4.7. Resultado dos testes estatísticos aplicados aos valores da análise elementar da Não Biomassa do refugo do embalão -----	68
Quadro 4.8. Caracterização físico-química do rejeitado do TMB (valor médio e intervalo de confiança)-----	72
Quadro 4.9. Resultados dos testes estatísticos para o PCS e PCI do rejeitado do TMB -----	72
Quadro 4.10. Composição elementar do rejeitado do TMB (valor médio e intervalo de confiança)-----	73
Quadro 4.11. Verificação da conformidade dos resultados do rejeitado do TMB com as especificações CEN/TS 343, Secil e EURITS-----	74

Quadro 4.12. Resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do rejeitado do TMB-----	75
Quadro 4.13. Biomassa do rejeitado do TMB para as dez campanhas-----	76
Quadro 4.14. Resultado dos testes estatísticos aplicados aos valores da análise elementar da Não Biomassa do rejeitado do TMB -----	78
Quadro 4.15. Resumo dos valores médios de PCI, carbono, hidrogénio e oxigénio para o refugo do embalão e fracção Não Biomassa -----	83
Quadro 4.16. Resumo dos valores médios de PCI, carbono, hidrogénio e oxigénio para o rejeitado do TMB e fracção Não Biomassa -----	83
Quadro 4.17. Resumo dos valores médios de PCS e carbono para o refugo do embalão e fracções Biomassa e Não Biomassa -----	84
Quadro 4.18. Resumo dos valores médios de PCS e carbono, para o rejeitado do TMB e fracções Biomassa e Não Biomassa-----	84
Quadro 4.19. Composição física média do refugo do embalão (Pires, 2006)----	87
Quadro 4.20. Valores de PCI e de teor de humidade de SRF produzidos a nível europeu (Archer et al., 2005 citado por Pires, 2006) -----	88
Quadro 4.21. Composição elementar da fracção Não biomassa de RSU (Fellner et al., 2007) -----	87

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- AEA** – Agência Europeia do Ambiente
- CDR** – Combustível Derivado de Resíduos
- CELE** – Comércio Europeu de Licenças de Emissão
- CQNUAC** – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas
- CSR** – Combustível Sólido Recuperado
- EEE** – Equipamentos Eléctricos e Electrónicos
- FE** – Factor de Emissão
- GEE** – Gases com Efeito de Estufa
- GHG** – Greenhouse Gas
- IC** – Implementação Conjunta
- IPCC** – *Intergovernmental Panel on Climate Change*
- MDL** – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
- MSW** – Municipal Solid Waste
- PCI** – Poder Calorífico Inferior
- PCS** – Poder Calorífico Superior
- PNAC** – Programa Nacional para as Alterações Climáticas
- PNALE** – Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão
- RUB** – Resíduos Urbanos Biodegradáveis
- RSU** – Resíduos Sólidos Urbanos
- TMB** – Tratamento Mecânico e Biológico
- UE** – União Europeia

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

A concentração global de dióxido de carbono na atmosfera aumentou, desde a era pré-industrial, de um valor de cerca de 280ppm para 380ppm em 2005. Durante o período de 1995-2005 a média da taxa de aumento anual da concentração de CO₂ atmosférico foi cerca de 1,9ppm (IPCC, 2007).

É importante a estabilização das fontes emissoras de CO₂, uma vez que os processos naturais de balanço deste gás são insuficientes para compensar o aumento das emissões.

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) representam uma importante fonte de energia que pode ser recuperada através da reciclagem de materiais como metal, vidro e plásticos ou através de processos como a Compostagem ou conversão em energia. Contudo, quantidades elevadas de RSU continuam a ser colocadas diariamente em aterro devido, sobretudo, ao baixo custo que isso representa face às alternativas existentes. Na União Europeia (UE), de acordo com a Directiva "Aterros" (1999/31/CE), é necessário reduzir até 2016, 65% da quantidade de resíduos biodegradáveis dispostos em aterro no ano de 1995. Em aterro, a fracção biodegradável dos RSU (papel, cartão e restos de comida) decompõe-se e emite para a atmosfera CH₄, um GEE com um poder de aquecimento global 23 vezes superior ao CO₂, causando problemas ambientais graves.

Apesar da composição dos RSU ser heterogénea e variar significativamente de país para país, os refugos da reciclagem de resíduos possuem um poder calorífico importante, podendo ser utilizados para recuperação de energia: 1 tonelada de RSU possui um terço do poder calorífico do carvão e pode gerar cerca de 600 kW/h de electricidade, podendo ou "devendo" por isso ser encarados como uma fonte de energia que deve ser explorada, em vez da mera deposição em aterro (IEA BIOENERGY, 2003).

Para aumentar a segurança e a eficiência da utilização dos Combustíveis Derivados de Resíduos, CDR, e de modo a promover a sua aceitação no mercado

européu de combustíveis, foi promovida a elaboração de um conjunto de normas europeias para este combustível, designado por Combustível Sólido Recuperado (Solid Recovered Fuel, SRF, na terminologia anglo-saxónica).

O Combustível Derivado de Resíduos (CDR), em inglês RDF – Refused Derived Fuel, é a designação genérica dos combustíveis obtidos a partir de resíduos, não obedecendo a características técnicas específicas. Este tem sido largamente utilizado como combustível de substituição em várias instalações de co-incineração (Archer *et al.*, 2005).

A produção de CDR não é um processo recente, tendo sido inicialmente desenvolvido como um meio de evitar a queima imediata dos RSU, transformando-os num combustível que pudesse ser transportado e armazenado (GARG *et al.*, 2007).

O CSR, trata-se, de acordo com a especificação CEN/TS 15357:2006, de um combustível sólido preparado a partir de resíduos não perigosos, a ser utilizado para recuperação de energia em instalações de incineração ou co-incineração e que cumpre os requisitos de classificação e especificações preconizados na especificação técnica CEN/TS 15359:2006.

Apesar da norma europeia apenas considerar três parâmetros para definir a qualidade do CSR, o Poder Calorífico Inferior (PCI), o cloro e o mercúrio, tanto esta como as restantes normas sugerem que devem ser controlados outros parâmetros, permitindo ao utilizador final avaliar a possibilidade da utilização do CSR. Entre estes parâmetros encontram-se outros metais, o enxofre, o teor em cinzas e a humidade. O teor em Biomassa é também um parâmetro relevante, nomeadamente para avaliar a sua contribuição na emissão de carbono neutro, podendo contribuir para a redução na emissão de CO₂.

No Quadro 1.1. apresentam-se os valores-limite para os parâmetros-chave, convertidos nas unidades padronizadas pela norma europeia, assim como os limites impostos pela Secil e pela EURITS (*European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste*).

Quadro 1.1. Especificações CEN/TS 343, Secil e EURITS.

Parâmetro	CEN/TS 343 ⁽¹⁾					Secil	EURITS ⁽²⁾
	1	2	3	4	5		
Humidade (%)	-	-	-	-	-	10	-
Cinzas (%)	-	-	-	-	-	-	5
PCI (MJ/kg)	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3	-	15

Nota: Todos os parâmetros são expressos em peso seco com excepção do PCI que é expresso em peso húmido.

⁽¹⁾ CEN/TS 15359:2005

⁽²⁾ Gendebien *et al*, 2003

Os parâmetros da Secil são para CDR e os da CEN e da EURITS são para CSR.

Os resultados obtidos serão comparados com as especificações da CEN, EURITS e Secil, uma vez que a CEN e a EURITS representam valores de referência europeus e a Secil é um utilizador potencial destes resíduos.

Os CDR desempenham um papel importante na política energética da Comunidade Europeia. O maior benefício associado à utilização dos resíduos como fonte de energia é então a redução da emissão de poluentes gasosos que causam efeitos à escala local e global (IEA BIOENERGY, 2003). A fracção biogénica dos CDR é entendida como não contribuinte para as emissões de CO₂ definidas no mercado de emissões. Como tal, reveste-se de maior importância identificar esta fracção no CDR, de maneira a perceber que tipos de resíduos são os mais interessantes para a produção deste tipo de combustível.

1.2. Objectivos

Nesta dissertação é estudada a utilização dos refugos produzidos no Centro de Triagem de Embalagens de Palmela e na Central de Tratamento Mecânico e Biológico (TMB) de Setúbal como combustíveis alternativos (CDR).

A viabilidade da opção da utilização de CDR é analisada tendo em consideração o conteúdo em carbono neutro dos refugos. Estes refugos são normalmente encaminhados para o aterro sanitário, centrando-se o objectivo deste estudo na sua caracterização de modo a avaliar o seu conteúdo em carbono proveniente da fracção Biomassa e potencial para valorização energética, nomeadamente como combustível alternativo em cimenteiras.

Um último objectivo desta dissertação é a quantificação das emissões de CO₂ originadas na queima destes resíduos e a conclusão acerca da sua redução em comparação com as emissões da queima de um combustível 100 % fóssil.

1.3. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está organizada em duas partes, sendo a primeira constituída por dois capítulos e a segunda por quatro. A primeira parte, de carácter mais teórico, encontra-se estruturada da seguinte forma:

- Capítulo 1 – é feita uma pequena introdução às questões presentes na temática da dissertação;
- Capítulo 2 – é apresentada a revisão bibliográfica científica, onde se abordam as questões chave do presente estudo;

Numa segunda fase encontram-se os restantes 4 capítulos, organizados nos seguintes moldes:

- Capítulo 3 – é descrito detalhadamente todo o procedimento experimental adoptado, a metodologia de recolha e tratamento das amostras assim como os métodos analíticos utilizados na análise das amostras;
- Capítulo 4 – são analisados e discutidos os resultados obtidos no que diz respeito à análise físico-química e elementar, à Biomassa e Não Biomassa e ao cálculo das emissões de CO₂;
- Capítulo 5 – são tecidas algumas considerações finais referentes aos resultados anteriormente apresentados;
- Capítulo 6 – são finalmente apresentadas as conclusões da dissertação e algumas propostas de trabalho futuro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A emissão de GEE e o aquecimento global

A composição da atmosfera sofre alterações diárias devido ao aumento das concentrações atmosféricas de GEE, como o CO₂ e o CH₄. Os efeitos no clima são observáveis através da subida da temperatura e nível do mar, mudanças na precipitação, perda de biodiversidade, diminuição da espessura dos glaciares e a frequência de ocorrência de eventos extremos (IPCC, 2002).

O aquecimento global do planeta é, em grande parte, resultante das actividades humanas que se intensificaram a partir da revolução industrial. De entre os principais GEE (CO₂, CH₄, N₂O, HFC_s, PFC_s e SF₆), o CO₂ é o gás que mais contribui para estes efeitos no ambiente, pelo seu elevado tempo de residência, sendo a queima de combustíveis fósseis a sua principal fonte (80%). As concentrações de CO₂ registadas em 2004 foram cerca de 35% superiores relativamente aos 150 anos anteriores, com o aumento mais brusco nestes últimos anos (Quadrelli e Peterson, 2007).

Segundo o IPCC (2002) todos os cenários de emissão apontam para um aumento da concentração de CO₂ na atmosfera nos próximos 100 anos. As concentrações de CO₂ estimadas para o ano 2100, variam entre 540ppm e 970ppm, enquanto que na era pré-industrial foram de 280ppm e no ano 2000 de cerca de 370ppm. O IPCC (2002) admite a hipótese destes cenários de emissão virem a ser alterados consoante o aumento ou diminuição do consumo de combustíveis fósseis. Está previsto que as influências humanas continuem a alterar a composição atmosférica durante o século XXI.

A temperatura média da terra aumentou cerca de 0,7°C nos últimos 100 anos e vai continuar a aumentar nos próximos 100 podendo atingir os 5,8°C de aumento se nada, em contrário, for feito. Este aumento da temperatura global pode fazer surgir uma série de efeitos adversos no ambiente como a diminuição da espessura dos glaciares (e consequente aumento do nível do mar) e a desregulação do ciclo hídrico. Está prevista a subida do nível do mar entre 0,09 a 0,88m até ao ano de 2100 (IPCC, 2002). Prevê-se que o sul da Europa venha

gradualmente a secar, tornando-se demasiado quente, pondo em risco grande parte das receitas com o turismo.

Estas mudanças podem por sua vez aumentar a frequência de ocorrência de eventos extremos como furacões, tornados, cheias, secas, *tsunamis* entre muitos outros (IA, 2007).

Em Portugal, houve um aumento da temperatura média a uma taxa de 0,45°C por década desde 1970. Os registos mostram que 1997 foi o ano mais quente dos últimos 75 anos e que 5 dos 10 anos mais quentes registados ocorreram nos últimos 10 anos (1990, 1995, 1996, 1997 e 1998). Os índices de análise de temperatura revelam que a este aumento da temperatura média global está associado um aumento na frequência de ocorrência de ondas de calor e de frio (IA, 2007).

As principais fontes de emissões de CO₂ são a produção de energia, os processos industriais e o sector dos transportes (Davison, 2007). Na Figura 2.1 estão representadas as principais fontes de emissão de CO₂ a nível mundial, por sector, em 2004, devido à queima de combustíveis fósseis. A categoria "outros" diz respeito aos serviços comerciais e públicos, à agricultura, a outras indústrias energéticas e a outras emissões não especificadas. O total de emissões registado em 2004 foi de 26,6 Gton de CO₂ (Quadrelli e Peterson, 2007).

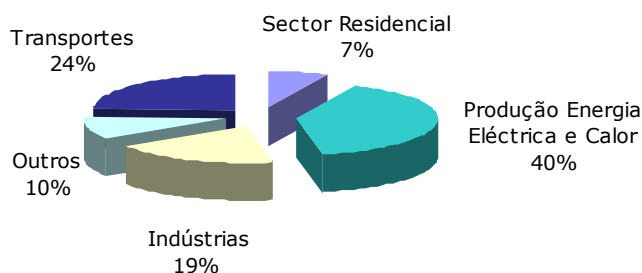


Figura 2.1. Emissões mundiais de CO₂, em 2004, derivadas do uso de combustíveis fósseis (Quadrelli e Peterson, 2007).

Por todas as razões citadas anteriormente, se não houver uma redução imediata das emissões de GEE, os efeitos do aquecimento global serão dramáticos,

principalmente nos países menos desenvolvidos e com menos meios para combater esses efeitos.

2.2. Medidas de redução da emissão de CO₂

Existem, essencialmente, dois tipos de medidas para fazer frente às alterações climáticas, as de mitigação ou redução das emissões de GEE, e as de remediação, que são medidas de minimização dos fenómenos que já estão a ocorrer e cujo processo é irreversível.

Em complemento de várias medidas e políticas nacionais, o Protocolo de Quioto destaca-se como o instrumento que maior esforço congrega para mitigar e combater as alterações climáticas.

2.2.1. Protocolo de Quioto

O Protocolo de Quioto é um dos principais instrumentos internacionais de ataque ao problema das emissões de GEE (IA, 2007). Surgiu de uma reunião conhecida oficialmente pela Terceira Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, que teve lugar de 2 a 11 de Dezembro de 1997 em Quioto, no Japão. O respeito pelas gerações futuras aliado aos problemas ambientais, económicos e sociais que se faziam sentir, estiveram na origem deste protocolo que entrou em vigor em Fevereiro de 2005 (CQNUAC, 1997).

No âmbito deste documento, 35 países desenvolvidos, signatários do Anexo I da Convenção-Quadro, assumiram o compromisso de reduzir ou limitar as suas emissões de GEE para 5,2% abaixo dos níveis de 1990, no período 2008-2012. O Anexo B do Protocolo apresenta os compromissos quantificados assumidos pelos Estados signatários. Além de medidas tomadas a nível nacional para atingir os limites de emissões de GEE impostos, o Protocolo aponta ainda para a criação de um mercado mundial de transacção destes gases (Quadrelli e Peterson, 2007).

O Protocolo de Quioto visa a redução das emissões de 6 gases com efeito de estufa, responsáveis pelas alterações climáticas: Dióxido de carbono (CO₂), Metano (CH₄), Óxido nitroso (N₂O), Hidrofluorcarbonetos (HFC_s), Perfluorcarbonetos (PFC_s) e Hexafluoreto de enxofre (SF₆) (CQNUAC, 1997).

Para atingir os objectivos propostos, o Protocolo indica reduções diferenciadas entre os países. Enquanto países como o Canadá, a Hungria, o Japão, a Polónia, a Suíça e a maior parte dos países da Europa Central e de Leste, teriam que reduzir as suas emissões, outros, como Portugal, poderiam aumentar os seus níveis de emissão de GEE. A razão deste aumento reside na necessidade de Portugal convergir em relação à média dos países da UE, implicando o desenvolvimento da sua economia e o consequente aumento das suas emissões de GEE (Pereira, 2006).

Na União Europeia, o objectivo de redução de 8% das emissões foi distribuído entre os diferentes países que a compõem. No entanto, tendo em conta a situação económica, social e geográfica de cada país, foi celebrado um Acordo de Partilha de Responsabilidades entre os diferentes Estados-Membros, o que faz com que os limites e esforços exigidos aos países sejam diferenciados (IA, 2007; CQNUAC, 1997).

Portugal poderia aumentar as suas emissões de GEE em 27% até ao final do primeiro período de cumprimento (2012) (CQNUAC, 1997). Porém, de acordo com o Instituto do Ambiente (2007), em 2005 as emissões de GEE em Portugal foram estimadas em cerca de 84,5 Mton CO₂eq., representando um aumento de 41% quando comparado ao ano de referência (1990). Actualmente a estimativa das emissões para 2008-2012 é de 85 milhões de toneladas. Como o máximo permitido é de 76,2 milhões de toneladas, o país encontra-se então com um balanço negativo de 8 a 9 milhões de toneladas (Marcos, 2007).

Como mostra a Figura 2.2., as emissões de GEE em Portugal em 2005 situavam-se já bastante acima dos objectivos do Protocolo de Quioto.

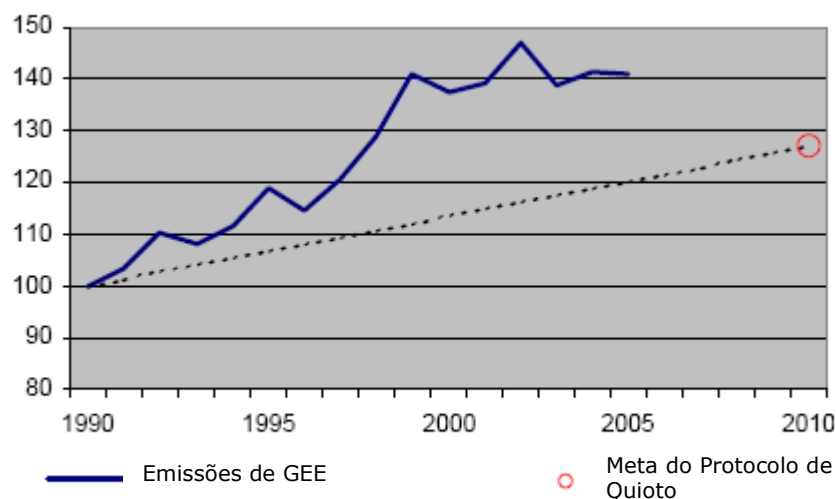


Figura 2.2. Índice de aumento das emissões de GEE em Portugal (IA, 2007).

O Protocolo prevê a adopção de estratégias por parte dos países, de modo a atingir o objectivo de redução das emissões de GEE, consoante as suas especificidades económicas e tecnológicas. As estratégias passam por medidas que poderão ser tomadas a nível nacional ou a nível internacional. Em relação às medidas tomadas a nível nacional, os países deverão desenvolver esforços na adopção de tecnologias mais limpas, aumento da eficiência energética dos sectores mais importantes, substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia, promoção de sumidouros e reservatórios de GEE, práticas agrícolas sustentáveis e a correcta gestão dos resíduos sólidos como forma de limitar a libertação de CH_4 . No que diz respeito a medidas internacionais o Protocolo prevê ainda mecanismos como o comércio de emissões (transacção internacional de Direitos/Licenças de emissão) e a implementação conjunta (IC), que consiste na possibilidade de um país industrializado do Anexo B do Protocolo, cumprir parte dos seus compromissos de redução de emissões financiando projectos num outro país do mesmo anexo (Pereira, 2006; Caetano, 2007).

Apesar da sua abrangência mundial, este Protocolo está um pouco limitado no que diz respeito à mitigação das emissões a nível global, uma vez que alguns dos principais países poluidores (EUA e Austrália) optaram por ficar de fora deste acordo de maneira a não comprometer o seu desenvolvimento económico. Em 2004, aproximadamente dois terços das emissões a nível global foram originadas por apenas dez países, estando os EUA e a China muito à frente dos restantes.

Estes dois países produziram, em conjunto, 10,5 Gton de CO₂, cerca de 40% do total emitido em 2004. Os EUA foram responsáveis por 22% das emissões globais em 2004, apesar da sua população representar menos de 5% da população mundial (Quadrelli e Peterson, 2007).

2.2.2. Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC)

Portugal tem desenvolvido esforços no sentido de melhorar as medidas de mitigação das alterações climáticas. É neste contexto que surge, em 2004, o Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC), documento elaborado pela Comissão para as Alterações Climáticas e adoptado pela Resolução do Conselho de Ministros n.º119/2004, de 31 de Julho.

De acordo com a Agência Portuguesa do Ambiente (2008), o PNAC é o primeiro programa nacional desenvolvido especificamente para o controlo e redução das emissões de GEE, de modo a cumprir os objectivos de Portugal no Protocolo de Quioto.

A Comissão para as Alterações Climáticas efectuou uma revisão ao PNAC, tendo sido aprovado um novo documento (PNAC 2006) pela Resolução do Conselho de Ministros n.º104/2006, de 23 de Agosto de 2006.

De uma forma simplificada, os objectivos do PNAC (2006) são:

- quantificar o esforço de redução de emissões necessário para o cumprimento das metas fixadas, pela actualização dos inventários nacionais de emissões de GEE;
- identificar o potencial e objectivos de redução de emissões a nível sectorial;
- propor conjuntos de políticas e medidas internas, susceptíveis de viabilizarem o esforço necessário de redução de emissões, e dos respectivos instrumentos para o seu cumprimento;
- identificar as oportunidades para Portugal no âmbito dos mecanismos de mercado do Protocolo de Quioto (Pereira, 2006).

2.2.3. Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE)

A introdução do CELE de GEE em Janeiro de 2005 na União Europeia (Directiva 2003/87/CE, 13 Outubro de 2003) permite que os países cumpram de uma forma mais eficaz os objectivos do Protocolo de Quioto. O CELE abrange cerca de 12 000 instalações que, segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA), representam quase metade das emissões europeias de CO₂.

O CELE entrou em vigor em 2005, por um período de experiência de três anos (2005-2007), seguindo-se um período de funcionamento de cinco anos. No primeiro período apenas foram abrangidas instalações emissoras de CO₂ (PNALE, 2004).

No CELE, os diferentes países podem adquirir ou transferir para qualquer outro país europeu "Unidades de Emissão de CO₂". Com base em valores históricos, foi atribuído a cada unidade industrial uma quantidade de Licenças de Emissão de CO₂ a que corresponde um determinado número de Unidades de Emissão. Uma Licença de Emissão de CO₂ equivale a 1 tonelada de CO₂.

Cada Estado-membro da União Europeia fica obrigado a estabelecer um PNALE para cada fase do CELE (PNALE de 2004 e PNALE de 2006), definindo a forma como as licenças serão partilhadas entre as instalações sob a sua jurisdição abrangidas pelo regime do comércio (Marcos, 2007). De acordo com o PNALE (2004) "as instalações abrangidas terão, anualmente, de entregar à autoridade nacional competente, definida no artº.18º da directiva, um volume de licenças correspondente às emissões efectuadas no ano anterior".

Quem investir na redução das emissões de CO₂ não precisará gastar todas as unidades que lhe foram atribuídas e poderá transferi-las para outros países que necessitem dessas unidades para emitir CO₂. Por exemplo, uma instalação que invista na substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia e que consiga deste modo reduzir as emissões de GEE, não terá necessidade de utilizar todas as unidades de emissão que lhe foram atribuídas, podendo assim vender as unidades excedentes a outras instalações que delas necessitem (CQNUAC, 1997).

Em 2007 o preço das licenças de emissão, no mercado à vista, situava-se em torno dos 0,11€/tonelada. A oscilação dos preços ao longo do tempo explica-se por razões associadas com a oferta e a procura. O preço inicial foi de 8€ subindo gradualmente até aos 26€. A formação do preço do CO₂ está dependente de uma série de factores (políticos/económicos, naturais e tecnológicos) que podem influenciar a evolução numa direcção positiva ou negativa (Lopes, 2007). Como consequência da excessiva atribuição licenças no primeiro período de aplicação do CELE, no Outono de 2006 deu-se uma descida drástica dos preços, chegando estes quase a atingir o zero. Por outro lado, os preços para o segundo período do mercado de emissões subiram já para valores acima dos 20€, em Junho de 2007. O desenvolvimento dos preços vai depender fortemente de como se vai processar a atribuição futura de licenças de emissão (Streese-Kleeberg *et al*, 2007).

O facto das empresas abrangidas poderem transaccionar licenças de emissão permite a realização dos seus objectivos ao menor custo. O mecanismo do CELE, ao estabelecer um custo de oportunidade para as emissões de CO₂, permite criar um incentivo de mercado adicional para a utilização de tecnologias mais limpas nas decisões de investimento dos agentes económicos (Pereira, 2006).

2.3. O Carbono

2.3.1. Ciclo do Carbono

Devido à incerteza do que nos reserva o futuro tem havido cada vez mais interesse na investigação das causas e consequências do aumento dos GEE no funcionamento do sistema climático. Tomando por certo o aumento de CO₂ na atmosfera, torna-se de maior importância conhecer o ciclo global do carbono.

Toda a vida na terra se centra no elemento carbono. Este existe essencialmente na forma de compostos orgânicos e carbonatos ou sob a forma de gás (CO₂) na atmosfera. O ciclo do carbono consiste na sua transferência (queima, respiração e reacções químicas) para a atmosfera ou para os oceanos e a sua reintegração na matéria orgânica via assimilação fotossintética. O carbono na terra está armazenado em 5 importantes reservatórios, como se pode observar na Figura 2.3.

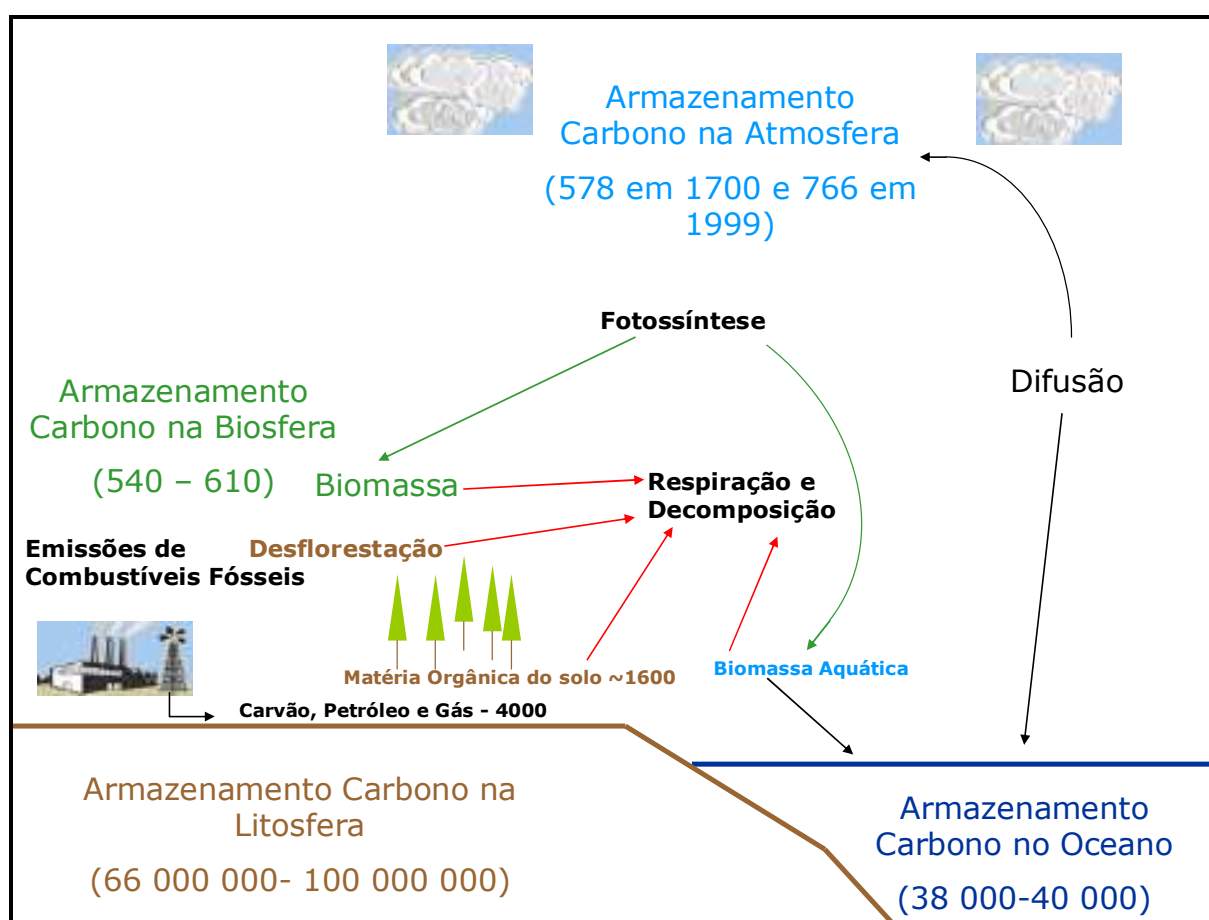


Figura 2.3. Ciclo Natural do Carbono em Biliões de toneladas (Fundamentals of Physical Geography, 2006).

Os principais reservatórios de carbono são: a biosfera (reservatório de moléculas orgânicas de organismos vivos e mortos), a atmosfera (sob a forma de CO₂), o solo (matéria orgânica), a litosfera (combustíveis fósseis, como o carvão e o gás natural, e sedimentos rochosos) e por fim os oceanos (CO₂ dissolvido e carbonato de cálcio existente nas conchas de organismos marinhos).

Os ecossistemas obtêm a maior parte do CO₂ a partir da atmosfera sendo este posteriormente convertido em moléculas de carbono através da fotossíntese. Estas moléculas são depois utilizadas por organismos autotróficos no seu metabolismo para a produção de moléculas mais complexas como proteínas, celulose e aminoácidos (Fundamentals of Physical Geography, 2006).

Apesar de alguns sistemas naturais constituírem grandes reservatórios de carbono, a dinâmica do seu ciclo é sobretudo controlada pelos sistemas que têm capacidade de o trocar activamente com a atmosfera, como é o caso da vegetação e do solo. A fotossíntese que ocorre nas plantas terrestres é responsável pela retenção de carbono atmosférico no material vegetal e, eventualmente, na matéria orgânica do solo. Assim, ecossistemas com grandes quantidades de Biomassa e solo pouco perturbado, como as florestas, retêm o carbono numa escala temporal muito maior, na ordem de décadas. Esta capacidade de retenção e armazenamento do carbono pelas florestas a longo prazo, representa um dos aspectos importantes no debate do ciclo global do carbono e nos impactes das alterações climáticas, de tal forma que está prevista no Protocolo de Quioto a utilização de reservatórios de carbono como medida de redução das emissões de CO₂ (SEED, 2005).

Na era Pré-industrial a concentração de CO₂ na atmosfera manteve-se estável em resultado do equilíbrio entre as emissões e a assimilação fotossintética. No entanto, durante os últimos 200 anos cerca de 400 Gigatoneladas de carbono foram libertadas para a atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis (65%) e alterações no uso do solo (35%) (Fundamentals of Physical Geography, 2006).

Estas emissões de origem antropogénica levaram ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera uma vez que não é possível compensá-las totalmente através da assimilação fotossintética (SEED, 2005).

2.3.2. Captura e Armazenamento de Carbono

O desenvolvimento de tecnologias que garantam uma baixa ou nula emissão de carbono associada à utilização dos combustíveis é um grande desafio, cujo apoio financeiro por parte dos governos será de enorme importância para a sua introdução (Cabrita et al., 2007).

Uma forma de reduzir a quantidade de CO₂ que é libertada para a atmosfera é através da utilização de fontes de energia alternativas que não produzam este gás. No entanto, uma redução abrupta na utilização de combustíveis fósseis pode causar sérios problemas ao nível da economia global. A situação ideal seria evitar que todo o CO₂ que é produzido pela queima dos combustíveis fósseis atingisse a atmosfera, facto que é possível através da sua captura e armazenamento (Davison, 2006). Este processo constitui um ponto a favor para ajudar a limitar as alterações climáticas globais, na medida em que poderá apoiar a transição gradual do fornecimento energético baseado nos combustíveis fósseis, para um sistema de fornecimento mais diversificado.

Apesar de existirem algumas tecnologias capazes, a captura de CO₂ não está ainda suficientemente desenvolvida para aplicações em grande escala como por exemplo as centrais termoeléctricas. No entanto, estão a ser desenvolvidas investigações por todo o mundo tendo em vista o melhoramento das tecnologias existentes.

Existem diversas técnicas de captura e armazenamento do CO₂ derivado do uso de combustíveis fósseis:

- captura em processos industriais;
- captura por Pós-Combustão;
- captura em Combustão rica em oxigénio;
- captura por Pré-Combustão.

Segundo o IPCC (2005), já há 80 anos se capturava CO₂ durante os processos industriais, no entanto, não havia qualquer incentivo para o armazenar. Actualmente, o CO₂ separado é emitido para a atmosfera ou é limpo, para produzir CO₂ com elevado grau de pureza, para várias aplicações no mercado como a indústria das bebidas.

A captura de CO₂ no ar, a partir de gases produzidos na queima de combustíveis fósseis e Biomassa, referem-se à captura por pós-combustão. O CO₂ é capturado num gás de exaustão à pressão atmosférica e baixa concentração (3-20%). A separação consiste na remoção do CO₂ de uma mistura com azoto, oxigénio e algumas impurezas (SO_x, NO_x e partículas). O CO₂ é armazenado e o restante gás é libertado para a atmosfera.

Na captura em combustão rica em oxigénio, é usado, como o nome indica, oxigénio puro em vez de ar para a combustão, obtendo-se no final um gás maioritariamente constituído por CO₂ e água. Não há portanto a necessidade de separar o CO₂ do efluente, mas sim o oxigénio do ar (Cabrita et al., 2007).

Por fim, a captura por Pré-combustão, consiste em retirar o CO₂ dos combustíveis antes da queima, fazendo reagir o combustível com oxigénio e água para que se obtenha no final um gás de combustão constituído essencialmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogénio. O CO₂ é separado por processos de absorção física ou química, resultando num combustível rico em hidrogénio que pode posteriormente ser utilizado para numerosas aplicações como caldeiras, turbinas de gás, fornos e motores.

Os locais ideais para a captura deste gás são as suas principais fontes de emissão como centrais termoeléctricas, produção de cimento e refinarias. Estes processos industriais são bons locais para a captura e armazenamento do CO₂ pois são fontes que geram este gás em larga escala e situam-se num ponto fixo, ao contrário do sector automóvel, onde seria caro e muito difícil realizar este processo.

De maneira a conseguir transportar o CO₂ para os seus reservatórios, é feita uma compressão para redução do seu volume. Na sua fase mais densa este gás pode ocupar cerca de 0,2% do seu volume inicial, a temperatura e pressão normais.

Para que a captura de CO₂ faça realmente diferença nos níveis de GEE atmosféricos, a quantidade deste gás que será necessário armazenar terá de ser significativa quando comparada com os níveis de CO₂ que são anualmente emitidos (Gigatoneladas).

Para além dos processos acima referidos é necessário considerar o armazenamento em reservatórios naturais como os oceanos, as florestas e os reservatórios geológicos. Neste processo é preciso capturar o CO₂ e depois injectá-lo para as camadas rochosas profundas. O armazenamento geológico de CO₂ é um processo natural que ocorre há centenas de milhões de anos. Como referido anteriormente, o CO₂ provém das actividades biológicas e reacções químicas que ocorrem entre as rochas e os fluidos acumulados sob a forma de minerais carbonatados. Este tipo de armazenamento geológico, com influência humana, foi efectuado primeiramente no Texas (EUA) em 1970, e desde aí tem sido adoptado em vários locais (IPCC, 2005).

Em Julho de 2003 a União Europeia e 13 outros países assinaram um acordo relativo ao desenvolvimento de investigação no âmbito do armazenamento de CO₂ no solo. A investigação visa a absorção de CO₂ directamente das fontes de emissão (industriais) e o seu armazenamento em reservas de petróleo e gás fora de exploração e reservatórios salinos de grande profundidade (Figura 2.4.). Existem no entanto muitas críticas relativamente a esta última solução dadas as incertezas da permanência do CO₂ e dos seus efeitos no biota marinho (SEED, 2005).



Figura 2.4. Opções para o armazenamento de CO₂ após a sua captura e sequestro (SEED, 2005).

Anualmente, cerca de 2 000 toneladas de CO₂ podem ser armazenadas através deste processo, o equivalente a 1/12 do total das emissões mundiais (Environment for Europeans, 2007).

Portugal está na linha da frente dos países da UE na busca de soluções e na imposição de metas ambiciosas para o sector energético. Para tal a investigação e utilização de técnicas para a captura e armazenamento do CO₂ é imprescindível (Cabrita et al., 2007).

2.4. Principais emissões de CO₂

De acordo com a CQNUAC *Reporting Guidelines*, as emissões de GEE podem ser organizadas em cinco grandes sectores: energia, processos industriais, uso de solventes, agricultura e resíduos. Na Figura 2.5. estão representadas as emissões de GEE nos diferentes sectores em 2005 para Portugal.

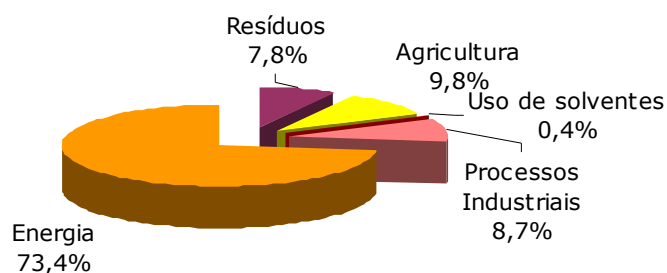


Figura 2.5. Emissões de GEE em 2005 em Portugal, por sector (IA, 2007).

A indústria da energia e os transportes são as duas maiores fontes de emissão de GEE. Na indústria da energia, a produção de electricidade e calor representam 25% destas emissões. Este facto reflecte a grande dependência do país em combustíveis fósseis para geração de energia e transportes, dependência essa que continua a crescer devido à continuada exigência por parte do sector residencial/comercial.

A agricultura foi, nos últimos dez anos, a segunda fonte de GEE mais importante mas recentemente tem vindo a perder importância (13,1% em 1990 e 9,8% em 2005).

Os processos industriais e o sector dos resíduos representaram, respectivamente, 8,7% e 7,8% das emissões de GEE em Portugal no ano de 2005. O crescimento do sector industrial está relacionado principalmente com o aumento da produção de cimento.

As emissões provenientes do sector dos resíduos registaram uma descida em 2005 em parte resultante da recuperação do biogás nos aterros sanitários (IA, 2007).

Para o estudo em questão, torna-se de maior interesse focar a nossa atenção nos sectores da energia, processos industriais e resíduos, estando a seguir descritos com maior detalhe.

2.4.1. Produção de Energia Eléctrica

O sector da energia é o sector mais importante no que diz respeito à emissão de GEE, e contribui com 90% das emissões de CO₂ e 75% do global das emissões de GEE nos países mais desenvolvidos. Este sector é largamente dominado pela queima directa dos combustíveis (o carbono e o hidrogénio são convertidos a CO₂ e água, libertando-se energia sob a forma de calor), um processo que provoca uma grande quantidade de emissões (IPCC, 2006). O gás que é emitido em maior quantidades é então o CO₂ que resulta da oxidação do carbono presente nos combustíveis, ou seja, numa combustão feita em perfeitas condições todo o conteúdo em carbono será convertido em CO₂ (Quadrelli e Peterson, 2007).

A totalidade dos GEE que daqui resultam é emitida maioritariamente durante a produção, transformação, manuseamento e consumo de energia (IPCC, 1997). O sector energético envolve a exploração de fontes de energia primárias, a conversão dessas energias em formas de energia utilizáveis em refinarias e centrais termoeléctricas, a distribuição dos combustíveis e o uso desses combustíveis em combustões estacionárias ou móveis.

As combustões estacionárias são responsáveis por 70% das emissões de GEE provenientes do sector da energia e cerca de metade dessas emissões estão associadas às combustões em indústrias energéticas como centrais termoeléctricas e refinarias. As combustões móveis são responsáveis por um quarto das emissões no sector energético (IPCC, 2006).

De acordo com o Instituto do Ambiente, a emissão de CO₂ representou em 2005 em Portugal, cerca de 80% do total de emissões de GEE. Na figura 2.5. pode observar-se que o sector da energia é de longe o sector dominante no que diz respeito às emissões de GEE, somando 73,4% do total de emissões registado em 2005.

As emissões provêm das combustões, emissões fugitivas ou escape sem combustão. No entanto, só uma percentagem muito pequena das emissões

deriva das emissões fugitivas provenientes da extracção, transformação e transporte de energias primárias. Só em países onde se produzam e transportem quantidades significativas de combustíveis fósseis é que as emissões fugitivas poderão contribuir para o total das emissões (IPCC, 2006).

2.4.2. Processos Industriais

As emissões de GEE são produzidas também por uma grande variedade de actividades industriais não relacionadas com o sector da energia. As principais fontes emissoras são os processos industriais que transformam química e fisicamente os materiais. Durante estes processos diferentes tipos de GEE como CO_2 , CH_4 , N_2O e PFC_s são libertados. Como se ilustra na Figura 2.6., o CO_2 é o gás com maior expressão no que diz respeito aos GEE emitidos por processos industriais.

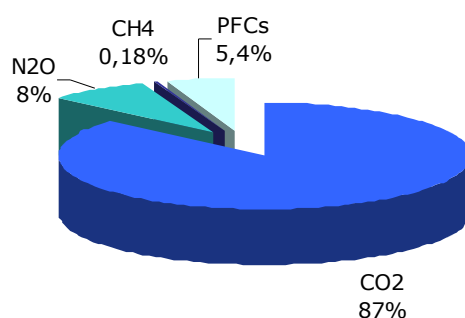


Figura 2.6. Emissões de GEE resultantes dos processos industriais em Portugal no ano de 2005 (IA, 2007).

As emissões provenientes deste sector aumentaram de 4,6 Mton COeq em 1990 para 7,4 Mton COeq em 2005, ou seja, as emissões em 2005 são 60% superiores ao ano de referência (IA, 2007).

O processo de produção de cimento é um exemplo importante de libertação de grandes quantidades de CO_2 (cerca de 700 kg CO_2 por tonelada de cimento). A sua produção é responsável por cerca de 2,5% do total de emissões de CO_2 originadas pelo sector da indústria e energia. O CO_2 é formado durante a produção de clínquer e produtos intermediários dos quais é feito o cimento. Estas emissões resultam principalmente da conversão de CaCO_3 , em CAO , com libertação de CO_2 para a atmosfera como subproduto (IPCC, 1996).

Da produção de cimento resultam então emissões de CO₂ derivadas do processo (~65%) e derivadas do uso de combustíveis (~35%).

2.4.3. Sector dos Resíduos

De acordo com a AEA, prevê-se que até 2020 o volume de resíduos urbanos na UE aumente entre 22% a 50%. Em 2004, 47% do volume total de RSU da UE foram depositados em aterro, mas espera-se que até 2020 este valor baixe para cerca de 35%. Esta redução reflecte os esforços realizados a nível nacional e europeu no contexto dos objectivos fixados no Sexto Programa de Acção em matéria de Ambiente e na Directiva "Aterros" (1999/31/CE). Esta última impõe medidas urgentes no que diz respeito à deposição de RUB (Resíduos Urbanos Biodegradáveis) em aterro para os países da UE e obriga à sua redução nas próximas décadas em relação às quantidades produzidas em 1995. Como se ilustra na Figura 2.7., a deposição de RSU em aterro na UE (países mais desenvolvidos) diminuiu consideravelmente, nos últimos dez anos.

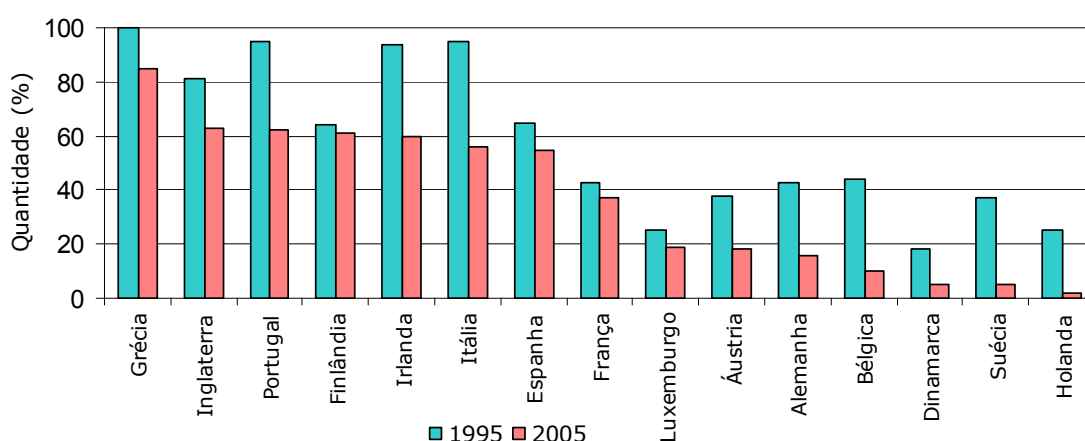


Figura 2.7. Deposição de RSU em aterro na UE em 1995 e 2005 (AEA, 2008).

Em 2005, as emissões de GEE provenientes da gestão de resíduos representavam aproximadamente 2,6% do total das emissões da UE (AEA, 2008).

Normalmente, as emissões de CH₄ são a maior fonte de GEE no sector dos resíduos, contribuindo com cerca de 3% a 4% para o global anual das emissões antropogénicas de GEE (IPCC, 2006). Estas emissões estão especialmente associadas à agricultura e às operações de deposição em aterro. A Directiva

“Aterros” (1999/31/CE) pode também ajudar a alcançar as metas estipuladas pela UE para a redução das emissões de GEE.

Como se ilustra na Figura 2.8., os maiores valores de CH₄, para o sector dos resíduos, devem-se à deposição dos resíduos em aterro (68%).

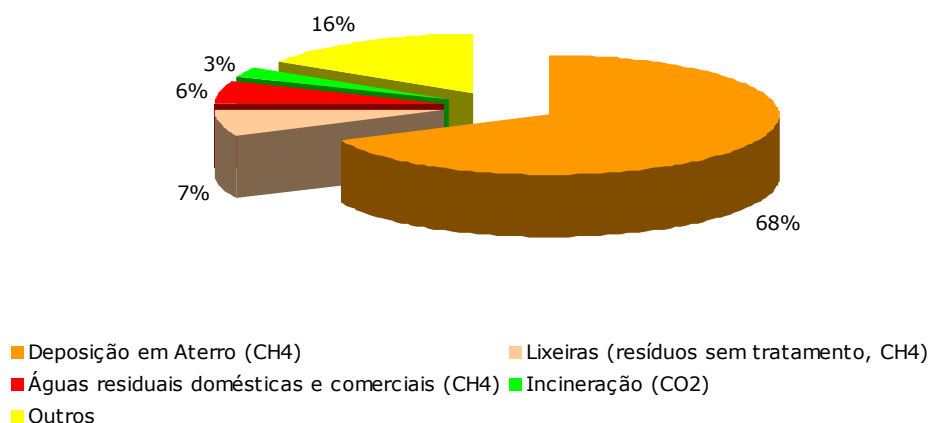


Figura 2.8. Emissões de GEE na UE provenientes do sector dos resíduos (AEA, 2008).

A incineração de resíduos, como outros tipos de combustão, é também uma fonte de emissão de GEE. No entanto, com se pode observar pela figura 2.4, esta fonte representa apenas uma pequena percentagem do total de emissões na UE provenientes do sector dos resíduos.

Para que as metas de redução da emissão de GEE sejam cumpridas é necessário adoptar uma gestão de resíduos mais adequada às novas necessidades ambientais (Hilber *et al.*, 2007). Uma vez que a gestão de resíduos não está integrada no mercado de emissões não é possível adquirir nem comercializar créditos de carbono pela redução das emissões provenientes deste sector. Os mecanismos de IC e de MDL são a única forma de participar no CELE. Cerca de 215 projectos de MDL, relacionados com a gestão de resíduos, estão já registados ou esperam registo na CQNUAC (Streese-Kleeberg, 2007).

2.5. Cálculo das emissões de CO₂

As emissões de CO₂ podem ser organizadas pelos seguintes tipos de fontes:

- combustão estacionária – combustão em equipamentos estacionários como caldeiras, fornos, turbinas, motores e incineradores;
- combustão móvel – combustão de combustíveis em fontes móveis como automóveis, camiões, autocarros, comboios, aviões e barcos;
- emissões decorrentes de processos industriais, como a produção de cimento;
- emissões fugitivas – podem ser intencionais e não intencionais como fugas das juntas de equipamentos, ou emissões decorrentes das pilhas de carvão, tratamento de águas residuais ou torres de arrefecimento.

Para uma correcta contabilização das emissões é necessário, em primeiro lugar, identificar as fontes de emissão directas e caracterizá-las numa das categorias anteriores. O passo seguinte consiste em identificar as emissões indirectas que resultam, por exemplo, do consumo de electricidade (W.B.C.S.D. e W.R.I., s.d.).

O cálculo das emissões pode ser feito através de balanços de massa, no entanto, a estratégia mais comum assenta na utilização de factores de emissões que podem ser calculados através das IPCC Guidelines (IPCC, 1997). Em alguns casos, as emissões provenientes dos processos industriais são emitidas em conjunto com as emissões provenientes da queima de combustíveis tornando-se problemático decidir que emissões provêm do sector da energia e quais são devidas aos processos industriais.

Sabe-se que durante a incineração de RSU se produz CO₂, mas é difícil identificar a fracção líquida a considerar para o cálculo das emissões. Uma grande fracção do carbono presente nos resíduos (papel e restos de comida) provém da Biomassa. Segundo a metodologia do IPCC (IPCC Guidelines, 2006), estas emissões não deverão ser contabilizadas como parte das emissões antropogénicas líquidas. Por outro lado, parte do conteúdo em carbono dos resíduos está na forma de plásticos ou outros produtos derivados de combustíveis fósseis. A combustão destes materiais, tal como a queima de combustíveis fósseis, liberta CO₂ que deverá ser contabilizado no cálculo das emissões totais.

Para estimar as emissões provenientes da incineração de RSU é então necessário separar as diferentes fracções de carbono consoante a sua origem (Biomassa ou de combustíveis fósseis). No sector da energia as emissões de CO₂ resultantes da queima de materiais de origem biogénica deverão ser reportadas apenas como informação adicional (IPCC, 2006).

2.6. Combustíveis Alternativos

Com a diminuição, e inevitável extinção, das reservas dos combustíveis fósseis, principal fonte de energia dos últimos 50 anos, aumentou a procura por novas formas de produção de energia que satisfaçam as exigências da economia actual. Combustíveis mais limpos e renováveis começam a ser cada vez mais procurados como forma de satisfazer as necessidades energéticas tanto a nível nacional como mundial.

Exemplos de combustíveis alternativos são os chamados biocombustíveis. Este tipo de combustível é de origem biogénica, não fóssil, e pode ser composto por misturas de plantas, madeira, resíduos de agricultura, lixo orgânico, e uma série de outros materiais ricos em Biomassa (Demirbas, 2005). De acordo com a Directiva 2001/77/EC, de 27 de Setembro de 2001, a definição de Biomassa engloba “ a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

A utilização de Biomassa acarreta benefícios ambientais no que se refere à mitigação de GEE na medida em que, durante o seu desenvolvimento, a Biomassa absorve exactamente a mesma quantidade de CO_2 que é posteriormente emitido durante a sua combustão, resultando num balanço neutro de CO_2 .

Em comparação com a combustão de carvão, a utilização de Biomassa para, por exemplo, obtenção de energia através da sua combustão, permite um decréscimo de cerca de 93% das emissões de CO_2 , podendo este valor ser da ordem dos 50 000 a 150 000 toneladas por ano, dependendo da instalação de combustão. É, no entanto, preciso ter em conta também, outros aspectos como a configuração do sistema de combustão e tecnologia utilizada. As aplicações futuras de combustíveis alternativos renováveis dependem essencialmente do custo desse combustível quando comparado com o convencionalmente utilizado (Pereira, 2006).

Assim, a Biomassa tem um papel fundamental no que diz respeito à reciclagem do carbono atmosférico, não contribuindo para o efeito estufa. Este facto tem conduzido a que cada vez mais países europeus integrem a bioenergia nas suas políticas energéticas e climáticas nacionais, enquanto factor decisivo para alcançar as metas ambientais. A Figura 2.9. indica, em termos percentuais, a taxa de substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos em alguns países europeus entre 2001 e 2003.

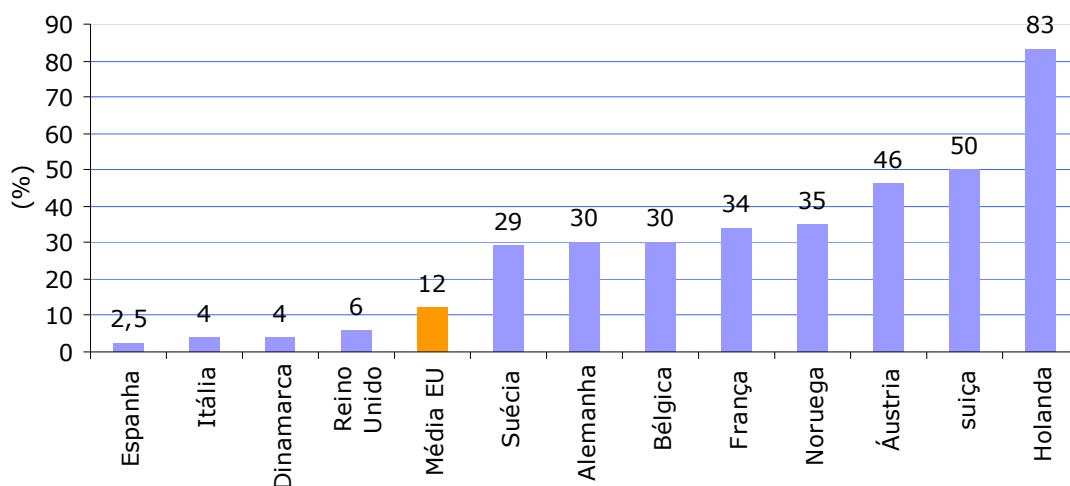


Figura 2.9. Taxa de substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos na Europa entre 2001 e 2003 (SECIL, 2006).

Países como a Alemanha, o Reino Unido, a Suíça, a França e a Suécia, efectuam já a valorização de todo o tipo de resíduos (SECIL, 2006).

2.6.1. Utilização de CDR como Combustível Alternativo

No contexto do potencial dos resíduos para valorização energética surge a produção de Combustível Derivado de Resíduo (CDR). O CDR pode ser produzido através do Tratamento Mecânico e Biológico (TMB) de RSU, processo esse que está a ser adoptado por vários Estados-Membros da UE como forma de cumprir as metas da Directiva "Aterros" (Garg *et al.*, 2007). Este tipo de tratamento torna possível a remoção do aterro de elevadas quantidades de matéria orgânica (entre 40% a 60%) reduzindo a actividade biológica, o que se traduz numa diminuição de cerca de 95% do CH₄ que seria emitido sem o TMB (IPCC, 2006).

Numa fase de pré-tratamento são separados metais e inertes e a fracção orgânica é extraída para posterior valorização orgânica por Compostagem, associada ou não a uma digestão anaeróbia. Também é produzida uma fracção

residual com elevado poder calorífico (rejeitado de TMB) composta na sua maioria por resíduos secos de plásticos, papel e têxteis, que pode ser utilizada para a produção de CDR (Dias *et al.*, 2006).

O TMB combina então processos mecânicos, físicos e biológicos e constitui uma alternativa à incineração de resíduos, sendo aplicável não só em termos de tratamento dos resíduos como também para a produção de CDR (Soyez e Plickert, 2002).

Este tipo de combustível é composto essencialmente por componentes biogénicos (40 a 80 % em peso) como o papel, cartão, têxteis e madeira. Outra fracção bastante significativa consiste na mistura de plásticos como o polietileno, polipropileno ou o poliestireno. A primeira fracção é tida como neutra no que diz respeito às emissões de carbono devido ao seu conteúdo rico em Biomassa. Este aspecto torna o mercado de CDR num mercado bastante aliciante à luz da queima como combustível alternativo, tornando possível o cumprimento dos objectivos da redução de emissões estipulados no Protocolo de Quioto (Garg *et al.*, 2007).

Actualmente os principais países na produção de CDR são a Áustria, Alemanha, Itália, Holanda e os países escandinavos. Cerca de 5 milhões de toneladas deste combustível são produzidas e consumidas presentemente na Europa (Hilber *et al.*, 2007).

2.6.1.1. Composição dos RSU

A composição dos resíduos é um dos principais factores que influencia as emissões provenientes da gestão de resíduos, uma vez que, diferentes tipos de resíduos contêm diferentes quantidades de carbono de origem biogénica e de origem fóssil.

Esta composição varia bastante nos diferentes países e cidades, assim como nos diferentes dias da semana e estações do ano. Nos dias mais chuvosos a humidade dos resíduos aumenta em relação aos outros dias, facto que é preciso ter em consideração na análise global. Para um correcto estudo da composição física dos resíduos é necessário recorrer a métodos de amostragem normalizados

e repetir periodicamente a colheita, a fim de analisar todas as variações que ocorram.

De um forma geral a composição típica de um resíduo pode dividir-se em: restos de comida, verdes, papel/cartão, madeira, têxteis, plásticos, metais, inertes, finos e outros (IPCC, 2006).

Na Figura 2.10. está representada a composição típica dos RSU, de acordo com os dados do estudo Resíduos Sólidos Urbanos – Conceção, Construção e Exploração de Tecnossistemas, que caracteriza a situação nacional entre 1996 e 2001.

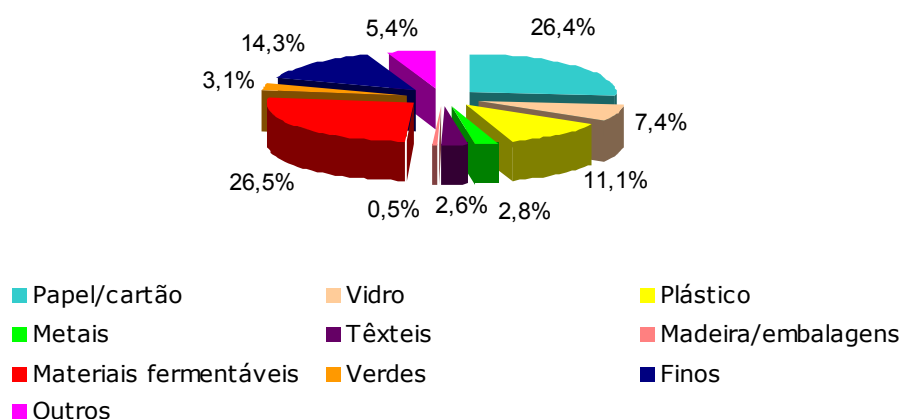


Figura 2.10. Composição típica dos RSU entre 1996 e 2001 (APA, 2008).

Segundo Garg *et al.* (2007), os valores de poder calorífico mais elevados estão normalmente relacionados com os resíduos de papel/cartão, plásticos e têxteis. Pela Figura 2.10. pode constatar-se que esta fracção de resíduos está presente em grande parte da composição de RSU (cerca de 40%) podendo estes ser alvo de valorização energética. No Quadro 2.1. estão resumidos os valores médios de PCI para cada fracção de resíduos que confirmam uma vez mais o que foi dito anteriormente.

Quadro 2.1. PCI das diferentes fracções de resíduos (AEA, 2008).

	Restos de comida	Verdes	Papel	Madeira	Têxteis	Plásticos	Inertes
Poder Calorífico Inferior (GJ/Mg)	2	5	15	15	16	30	0

É importante analisar com pormenor o conteúdo em carbono presente nos RSU, como fonte principal de emissão de GEE. Como referido anteriormente, o

conteúdo total de carbono pode ser de origens distintas, carbono fóssil e carbono biogénico. O carbono fóssil é normalmente não degradável e é encontrado em plásticos e tecidos sintéticos. O carbono biogénico encontra-se sobretudo em fracções biodegradáveis, como restos de comida e papel.

As três fracções de maior interesse para o estudo do conteúdo em carbono são os plásticos, o papel/cartão e os restos de comida. Na Figura 2.11. está representado o conteúdo de carbono biogénico presente nas diferentes fracções de RSU, em kg de carbono por tonelada de RSU.

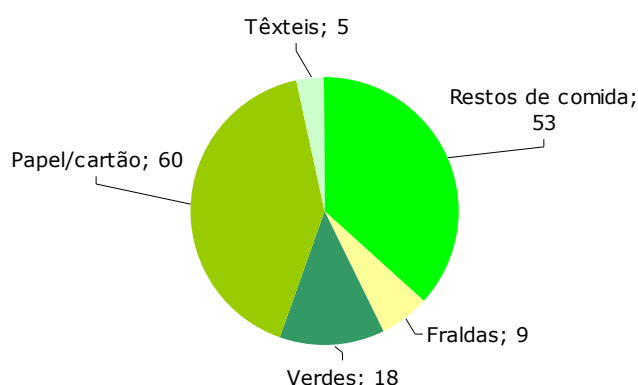


Figura 2.11. Conteúdo em carbono biogénico nos RSU (Moller, 2007).

As emissões provenientes do carbono biogénico são então consideradas neutras, sendo apenas contabilizadas para o cálculo das emissões totais, aquelas que provêm do carbono fóssil (Moller, 2007).

Tendo em conta a sua composição, os RSU podem ser utilizados de maneira benéfica para a redução da emissão de GEE. A produção de CDR, com resíduos não perigosos, pode então ser a chave para a resolução de alguns problemas de gestão do ar e resíduos no futuro.

2.6.1.2. Viabilidade de mercado para o CDR

Segundo Hilber *et al.* (2007), os CDR constituem combustíveis alternativos com muitas vantagens em relação às energias de origem fóssil, bem como em relação a outras fontes renováveis de energia, em particular os seus custos comparativamente baixos e o seu significativo poder calorífico (14-16 MJ/kg). A facilidade de transporte, armazenamento e manuseamento, assim como as

baixas emissões poluentes resultantes da queima deste material, constituem também elementos a favor da sua utilização (Caputo e Pelagagge, 2002; Archer *et al.*, 2005).

Para as indústrias que queimam CDR a fracção de Biomassa torna-se bastante interessante no sentido de poderem cumprir as metas de redução de emissão de GEE, mesmo que o poder calorífico seja inferior ao dos combustíveis tradicionais.

O problema está em apostar neste combustível como combustível principal devido à grande variação das suas propriedades. A elevada humidade e o conteúdo em cloro e cinzas podem causar problemas de ignição, combustão e corrosão (Demirbas, 2005). O conteúdo em metais pesados causa problemas ambientais que devem ser levados em conta, devendo por isso ser respeitados todos os limites constantes nas Normas próprias para o efeito. Estas normas de certificação são bastante mais exigentes quando comparadas com outro tipo de combustíveis sendo necessário proceder a um processamento mais rigoroso e exigente por parte das instalações de TMB.

Outra desvantagem, está na necessidade de investimento de capital adicional para preparação da queima deste combustível e controlo das suas emissões. A dimensão deste investimento pode ser tão elevada de modo a tornar o seu uso inviável (Archer *et al.*, 2005). Por todos os motivos apontados é sempre aconselhável juntar ao combustível alternativo, carvão de elevada qualidade.

Estes combustíveis ricos em Biomassa diferem do carvão em muitos aspectos importantes como no conteúdo em energia e nas propriedades físicas, químicas, orgânicas e inorgânicas, como se pode observar pelo Quadro 2.2. Relativamente ao carvão, a Biomassa apresenta geralmente valores inferiores de carbono, poder calorífico, e densidade e valores superiores de oxigénio e humidade (Quadro 2.2.).

Quadro 2.2. Propriedades físico-químicas de um combustível rico em Biomassa e do carvão (Demirbas, 2003).

Propriedades	Biomassa	Carvão
Densidade (kg/m ³)	~ 500	~1300
Granulometria	~ 3 mm	~100 µm
C (%peso seco)	42-54	65-85
O (%peso seco)	35-45	2-15
S (%peso seco)	máx. 0.5	0.5-7.5
Temperatura de ignição (K)	418-426	490-595
PCS (MJ/kg)	14-21	23-28

Segundo Dermibas (2003), a composição dos combustíveis ricos em Biomassa varia bem mais do que a do carvão, mas, no geral, estes combustíveis apresentam substancialmente mais oxigénio e menos carbono.

Os principais consumidores deste tipo de combustível são as instalações que utilizam carvão ou petcoke como combustível, habitualmente as indústrias cimenteiras, embora comecem já a decorrer alguns estudos a nível europeu com o intuito de estudar melhor a sua utilização também em centrais termoeléctricas (Martinho e Pires, 2006). No entanto, para estas últimas a utilização de CSR nem sempre é viável devido a condicionalismos tecnológicos, como a elevada corrosão que ocorre nas caldeiras, contrariamente ao que sucede com as cimenteiras, onde o ciclo interno do cloro permite a neutralização do HCl (Archer *et al.*, 2005).

O processo de fabrico de cimento permite a valorização de resíduos de dois modos distintos. Os resíduos podem ser utilizados como matérias-primas secundárias (introduzidos durante a moagem de cimento) ou como combustíveis alternativos (introduzidos no forno durante a cozedura) sendo valorizados energeticamente. Estas substituições são duplamente vantajosas quer pela poupança de matérias-primas, quer pela utilidade que é dada aos resíduos que de outro modo teriam de ser processados ou colocados em aterro (SECIL, 2006).

Estima-se que o aumento da utilização da Biomassa para fins energéticos possa trazer em 2010 benefícios como a diversificação do abastecimento energético da Europa, aumentando a quota das energias renováveis em 5% e diminuindo a dependência da energia importada de 48% para 42%, a redução das emissões de GEE em 209 milhões de toneladas de CO_{2eq}/ano e pressões no sentido da diminuição dos preços do petróleo, devido à diminuição da sua procura (Pereira, 2006).

As instalações aqui referidas como potenciais utilizadores finais de CSR são as mesmas que se encontram no mercado do carbono. Se o teor em matéria orgânica existente for suficientemente interessante para a redução das emissões de CO₂ (emissão de carbono neutro), então este será mais um ponto a favor no mercado deste combustível (Archer *et al.*, 2005).

A queima de CSR pode então ser vantajosa no que diz respeito ao cumprimento das metas da Directiva "Aterros" e da redução das emissões de GEE previstas no Protocolo de Quioto (Hilber *et al.*, 2007).

2.7. Métodos para a determinação da Biomassa nos resíduos

Para a determinação do conteúdo em Biomassa presente nos resíduos foi utilizado o método da digestão selectiva, no entanto, existem outros métodos possíveis para a mesma determinação (CEN/TS 15440:2006 (E)).

O método da triagem manual consiste na separação manual da amostra em sub-fracções mais homogéneas como plásticos, papel/cartão, madeira, vegetais, frutas, restos de jardim e matéria inerte, sendo cada uma delas classificada como maioritariamente Biomassa e maioritariamente Não Biomassa. Em cada sub-fracção são determinados parâmetros físicos e químicos de interesse para o estudo (CEN/TS 15440:2006 (E)).

Este método requer muito tempo no laboratório e os resultados são um pouco incertos, uma vez, que parte dos materiais não são identificados pois escapam ao reconhecimento visual devido à pequena granulometria que por vezes apresentam (Fellner et al., 2007).

Outro método que tem atraído cada vez mais interesse é o chamado "Balance Method", que foi desenvolvido na *Vienna University of Technology* (Mohn et al., 2007). Este método permite, em primeiro lugar, a determinação do conteúdo em carbono fóssil presente nos resíduos e, em segundo lugar, o conteúdo em energia da Biomassa obtendo-se também as emissões de CO₂ provenientes do carbono fóssil e biogénico.

Este método assenta em cinco balanços de massa e um balanço de energia, balanços esses que descrevem as características físicas e químicas dos resíduos como o conteúdo em carbono e o poder calorífico. O resultado de cada balanço possibilita a determinação do conteúdo em carbono neutro e fóssil. Todos os valores necessários para os balanços são retirados de literatura existente (Fellner et al., 2007).

De acordo com Fellner et al. (2007) e Mohn et al. (2007), outro método possível para a determinação do carbono fóssil é o chamado método do ¹⁴C. Este método associa o conteúdo em carbono biogénico dos resíduos à concentração de isótopos radioactivos do carbono-14 presente no CO₂ libertado durante a

combustão. Assim é possível distinguir entre o carbono fóssil, onde todo o ^{14}C é degradado, e o carbono biogénico que mantém o conteúdo em ^{14}C . A fracção biogénica é então proporcional ao seu conteúdo em ^{14}C e pode ser determinada (Mohn et al., 2007).

2.8. Limitações do Método de Digestão Selectiva

Este método foi originalmente desenvolvido para a determinação de compostos biodegradáveis em RSU (Fellner et al., 2007).

O parâmetro “Biomassa” não é uma propriedade intrínseca da substância, mas sim uma classificação da sua origem. O número de diferentes materiais presentes no resíduo é vasto e muitas vezes os materiais são transformados ou modificados química e/ou fisicamente. Alguns materiais de origem fóssil dissolvem-se (como por exemplo o poliuretano) e alguns de origem biogénica não (como por exemplo a lenhina) (Mohn et al., 2007). A origem dos materiais pode então ser mascarada e por isso podem ocorrer erros na sua classificação (CEN/TS 15440:2006 (E)).

Para além disto, este método requer amostras representativas de poucas gramas ($\sim 5\text{g}$) o que se torna complicado no meio de centenas de toneladas de material extremamente heterogéneo (Fellner et al., 2007).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Ao longo de três meses foram recolhidas semanalmente amostras provenientes de duas instalações da AMARSUL, o Centro de Triagem de Embalagens, de Palmela e a Central de Tratamento Mecânico e Biológico (TMB), de Setúbal. As amostras recolhidas tratam-se de resíduos que são normalmente encaminhados para aterro, constituindo refugos do embalão (Palmela) e rejeitados do TMB (Setúbal).

As amostras foram analisadas em laboratório e foi feita a caracterização física, química e elementar de modo a tirar conclusões acerca do seu conteúdo em carbono neutro e potencial para valorização energética em indústrias cimenteiras, energéticas ou outras.

3.1. Recolha e tratamento das amostras do refugo do embalão e do rejeitado do TMB.

A recolha das amostras nas instalações da AMARSUL realizou-se durante os meses de Maio a Julho de 2007, tendo sido feitas dez campanhas, uma por semana, normalmente a meio da semana, para procurar dias “médios”. No Centro de Triagem, de Palmela, recolheram-se dez amostras do refugo do embalão, com 195 kg, em média, e na Central de TMB, de Setúbal, recolheram-se dez amostras do rejeitado, em média com 995 kg. Nos Quadros 3.1 e 3.2 apresentam-se as datas das campanhas e as quantidades recolhidas.

Quadro 3.1. Datas das campanhas e quantidades amostradas do refugo do embalão.

Campanha	Data	Quantidade de amostra recolhida (kg)
1	8 de Maio de 2007	200
2	15 de Maio de 2007	232
3	22 de Maio de 2007	200
4	30 de Maio de 2007	160
5	5 de Junho de 2007	140
6	12 de Junho de 2007	160
7	20 de Junho de 2007	260
8	26 de Junho de 2007	160
9	3 de Julho de 2007	260
10	10 de Julho de 2007	180

Quadro 3.2. Datas das campanhas e quantidades amostradas do rejeitado do TMB.

Campanha	Data	Quantidade de amostra recolhida (kg)
1	9 de Maio de 2007	988
2	16 de Maio de 2007	886
3	23 de Maio de 2007	1020
4	29 de Maio de 2007	1110
5	5 de Junho de 2007	920
6	15 de Junho de 2007	890
7	20 de Junho de 2007	1050
8	27 de Junho de 2007	1020
9	4 de Julho de 2007	940
10	11 de Julho de 2007	1100

No Centro de Triagem, de Palmela, a recolha do refugo do embalão era feita do seguinte modo:

- efectuava-se a “limpeza” da linha de triagem (Figura 3.1.), colocava-se um *big-bag* no final da linha e iniciava-se o funcionamento de forma habitual;
- a equipa de triadores procedia à triagem dos resíduos recicláveis provenientes do embalão;
- ao mesmo tempo, a equipa da FCT/UNL, posicionada no final da mesa de triagem, retirava do refugo os resíduos susceptíveis de danificar o triturador (sacos fechados, EEE, pedras e “vidros” não recicláveis);
- a recolha terminava quando o refugo recolhido no *big-bag* atingia o peso desejado;
- todos os resíduos retirados do refugo susceptíveis de danificar o triturador eram pesados.



Figura 3.1. Linha de triagem do Centro de Triagem de embalagens de Palmela.

No Quadro 3.3 apresentam-se as quantidades de resíduos retirados do refugo do embalão classificados em três categorias: sacos fechados, EEE e outros.

Quadro 3.3. Resíduos removidos do refugo do embalão.

Campanha	Sacos fechados (kg)	EEE (kg)	Outros (kg)	Total removido	
				kg	%*
1	-	-	57	57	22
2	11	26	25	62	21
3	23	9	21	53	21
4	7	4	16	27	14
5	13	4	16	33	19
6	10	7	29	46	22
7	18	15	14	47	15
8	12	5	24	41	20
9	24	12	31	67	20
10	6	6	15	27	13

*Em relação à amostra total recolhida, Quadro 3.1.

Na Central de TMB, de Setúbal, a recolha do rejeitado decorria do seguinte modo:

- efectuava-se a “limpeza” da linha (Figura 3.2.), colocava-se um *big-bag* no final da linha e iniciava-se o funcionamento de forma habitual;
- o operador da máquina que carrega a linha tinha a indicação para recolher resíduos de diferentes zonas da plataforma de descarga de RSU;
- no local da descarga dos resíduos, no tapete e na cabine da triagem do vidro, eram colocados funcionários do TMB e elementos da equipa da FCT/UNL, para que todos os sacos fossem abertos (de maneira a simular o abridor de sacos) e retirado o vidro (reciclável e não reciclável), pedras e EEE;
- no tapete depois do crivo de 120 mm, onde são triados os recicláveis do rejeitado, a equipa da FCT/UNL retirava do rejeitado, resíduos susceptíveis de danificar o triturador que não tinham sido separados antes (EEE, pedras e vidros não recicláveis);
- procedia-se do mesmo modo, a jusante do crivo de 80 mm;
- a recolha terminava quando o refugo recolhido atingia o peso desejado;
- todos os resíduos retirados do rejeitado eram pesados.



Figura 3.2. Linha de descarga de resíduos da Central de TMB de Setúbal.

No Quadro 3.4. apresentam-se as quantidades de resíduos retirados do rejeitado. Neste caso, os resíduos foram contabilizados no total, não tendo sido feita uma separação por categorias.

Quadro 3.4. Resíduos removidos do rejeitado do TMB.

Campanha	Total removido	
	kg	%*
1	149	13
2	51	5
3	86	8
4	93	8
5	80	8
6	89	9
7	90	8
8	68	6
9	84	8
10	84	7

*Em relação à amostra total recolhida, Quadro 3.2.

As amostras do refugo e do rejeitado foram tratadas separadamente, através do procedimento a seguir descrito:

- procedia-se à trituração da totalidade da amostra até uma granulometria de 20 mm (Figura 3.3);
- formava-se uma pilha com o material triturado que era revolvida manualmente;
- utilizando sucessivamente o método dos quartos recolhia-se uma amostra para caracterização no laboratório com 10 a 15 kg;
- a amostra foi seca a 105°C +/- 2°C, determinando-se a humidade de acordo com a norma CEN/TS 15414:2006;
- após a homogeneização da amostra seca, recolhia-se cerca de 0,5 kg de amostra que era triturada até uma granulometria de 8 mm;
- desta amostra, depois de homogeneizada, retiravam-se sub-amostras que eram trituradas até uma granulometria de 1 mm para análise dos restantes parâmetros.



Figura 3.3. Pilha do rejeitado do TMB após trituração com granulometria de 20 mm.

3.2. Métodos analíticos

3.2.1. Humidade

A humidade das amostras foi determinada de acordo com a norma CEN/TS 15414:2006. As amostras foram pesadas e colocadas na estufa a 105°C. Ao fim de 24 horas foram retiradas e pesadas. O cálculo da humidade, em percentagem, foi feito através da seguinte expressão:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

Onde: m_1 = massa do cadinho vazio (g);
 m_2 = massa do cadinho mais a amostra fresca (g);
 m_3 = massa do cadinho mais a amostra seca (g).

3.2.2. Cinzas

O teor em cinzas foi determinado de acordo com a norma CEN/TS 15403:2006. A amostra de resíduos foi colocada na mufla, passando por duas etapas de temperatura, primeiro duas horas a 250°C e por fim uma hora a 550°C. O valor da percentagem em cinzas obteve-se por:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M}$$

Onde: m_1 = peso do cadinho vazio (g);
 m_2 = peso do cadinho mais a amostra (g);
 m_3 = peso do cadinho mais as cinzas (g);
 M = humidade residual da amostra (%).

3.2.3. Poder Calorífico Inferior (PCI)

A determinação do PCI foi efectuada de acordo com a norma CEN/TS 15400:2006, recorrendo à bomba calorimétrica (ISCO Calorimat). A metodologia de cálculo seguida não foi a constante na norma mas sim a que de seguida se demonstra:

a - Capacidade calorífica do aparelho, em cal/g:

$$W = \frac{H \times m \times e_1 \times e_2}{t}$$

com: H = calor de combustão do Ácido Benzoico (6318 cal/g);
 m = massa de amostra de Ácido Benzoico (g);
 e_1 = correcção para o calor de formação de ácido nítrico (cal);
 e_2 = correcção para o calor de combustão do fio de ignição (cal);
 t = correcção para a elevação da temperatura.

b - Calor total de combustão da amostra, em cal/g:

$$PCS = \frac{W \times t \times e_1 \times e_2 \times e_3}{m}$$

onde: t = correcção para a elevação da temperatura;
 W = capacidade calorífica da bomba calorimétrica;
 e_1 = correcção para o calor de formação de ácido nítrico = 0 cal;
 e_2 = correcção para o calor de combustão do fio de ignição (cal);
 e_3 = correcção para o calor de formação de ácido sulfúrico = 0 cal.

c – Correção para a elevação da temperatura:

$$t = t_c - t_a - r_1 \times b - a - r_2 \times c - b$$

em que: a = tempo referente ao início da ignição;

b = tempo quando a temperatura alcança 60% da elevação total;

c = tempo após a elevação de temperatura a que a taxa de variação fica constante;

r_1 = taxa de elevação de temperatura durante 5 minutos antes da ignição ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$);

r_2 = taxa de elevação da temperatura durante 5 minutos após o tempo c ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$);

t_c = temperatura no tempo c;

t_a = temperatura no tempo a.

d - PCI, em cal/g:

$$PCI = PCS \times \left(1 - \left(\frac{Hu}{100} \right) \right) - 5,84 \times (Hu + 9H)$$

sendo: PCS = poder calorífico superior (cal/g);

Hu = humidade da amostra (%);

H = hidrogénio da amostra (%);

5,84 = Calor de condensação da água (cal/g).

3.2.4. Análise Elementar

A determinação do azoto, carbono e hidrogénio foi efectuada através de uma análise elementar. Este método baseia-se numa completa e instantânea oxidação da amostra por combustão. Todas as substâncias orgânicas e inorgânicas são convertidas em produtos de combustão, os gases resultantes passam através de um forno de redução e são arrastados para a coluna cromatográfica pelo gás de arrastamento – hélio – onde são separados e detectados por um detector de condutividade térmica (TCT), que emite um sinal proporcional à concentração de cada componente da mistura. Na Figura 3.4. pode visualizar-se o aspecto geral do analisador elementar utilizado na análise.



Figura 3.4. Analisador Elementar Carlo Erba Strum DP200 CNHS.

3.2.5. Biomassa e Não Biomassa

A determinação do conteúdo em Biomassa foi efectuada de acordo com a norma CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo B, utilizando o método de digestão selectiva. Este método envolve o tratamento da amostra com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio (Figura 3.5.). A Biomassa presente nos resíduos vai sendo selectivamente dissolvida, enquanto que a fracção Não Biomassa permanece no resíduo.



Figura 3.5. Método da Digestão Selectiva.

A metodologia de cálculo utilizada foi a seguinte:

$$X_B = \left[1 - \left\{ \frac{m_{\text{resíduo}} - m_{\text{resíduo-cinzas}}}{m_{\text{CSR}}} + \frac{A_{\text{CSR}}}{100} \right\} \right] \times 100$$

Em que:

X_B = conteúdo em Biomassa, expresso em percentagem por peso seco;

$m_{\text{resíduo}}$ = massa seca remanescente (incluindo os filtros) depois da dissolução, em g;

$m_{\text{resíduo-cinzas}}$ = massa das cinzas do resíduo resultante da dissolução (incluindo os filtros), em g;

m_{CSR} = massa da porção seca de CSR, utilizada para a dissolução, em g;

A_{CSR} = conteúdo em cinzas da amostra de CSR.

Para a determinação do conteúdo da fracção Não Biomassa (X_{NB}) foi utilizada a seguinte expressão:

$$X_{NB} = 100 - X_B - A_{\text{CSR}}$$

Foi ainda calculado o conteúdo em carbono da fracção de Biomassa de acordo com a norma CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo E.

A expressão para o cálculo utilizada foi a seguinte:

$$X_B^{TC} = 100 - \left(\frac{X_{Resíduo} \times C_{Resíduo}}{C_{TOT}} \right)$$

Onde:

X_B^{TC} = o conteúdo em Biomassa, expresso em percentagem por carbono total;

$X_{Resíduo}$ = quantidade de resíduo resultante da dissolução, expresso em percentagem por peso;

$C_{Resíduo}$ = conteúdo de carbono da fracção de Não Biomassa, expresso em percentagem por peso;

C_{Tot} = conteúdo de carbono total da amostra total, expresso em percentagem por peso.

O teor em carbono presente na fracção Não Biomassa assim como o hidrogénio e o azoto foram determinados directamente através de análise elementar.

3.2.6. Resumo dos métodos analíticos

No Quadro 3.5. apresentam-se resumidos os métodos e os equipamentos usados na análise do refugo do embalão e do rejeitado do TMB.

Quadro 3.5. Métodos analíticos utilizados na análise do refugo do embalão e rejeitado do TMB.

Parâmetro	Método	Aparelhos de medição
Humidade	CEN/TS 15414:2006	-
Cinzas	CEN/TS 15403:2006	-
PCS	CEN/TS 15400:2006	Bomba calorimétrica ISCO Calorimat
Carbono, Hidrogénio, Azoto	-	Analizador Elementar Carlo Erba Strum. DP200 CNHS
Biomassa	CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo B	-
Carbono da fracção Biomassa e Não Biomassa	CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo E	Analizador Elementar Carlo Erba Strum DP200 CNHS

O PCI foi calculado a partir do valor de PCS, Humidade e teor em Hidrogénio.

O Oxigénio foi calculado por diferença após obtenção dos valores de Carbono, Azoto e Hidrogénio.

A fracção de "Não Biomassa" foi obtida por diferença após o cálculo da fracção de "Biomassa".

3.2.7. Cálculo das Emissões CO₂

As emissões de CO₂ originadas pela queima destes resíduos (emissões de combustão) foram estimadas de acordo com a metodologia proposta pela Decisão 2007/589/CE de 18 de Julho de 2007.

A expressão utilizada foi a seguinte:

$$\text{Emissões de CO}_2 \text{ (tCO}_2\text{)} = \text{Consumo do combustível (teor energético, Gj)} * \text{Factor de Emissão (kgCO}_2\text{/Gj)} * \text{Factor de Oxidação (100\%)}$$

Os Factores de Emissão (FE) baseiam-se no teor de carbono dos combustíveis e são expressos em kgCO₂/GJ, para as emissões de combustão. A Biomassa é considerada neutra em termos de CO₂, pelo que lhe deve ser aplicado um factor de emissão igual a 0 kgCO₂/GJ. Para os combustíveis que contenham, simultaneamente, carbono fóssil e carbono neutro, deve ser aplicado um factor de emissão ponderado, baseado na proporção de carbono fóssil no teor global de carbono do combustível (IPCC, 2006).

Para o cálculo dos FE referentes aos combustíveis em estudo foi utilizada a seguinte metodologia de cálculo:

$$\text{Factor emissão (kgCO}_2\text{/Gj)} = \text{Teor em carbono fóssil (kg)} * \text{Factor de Conversão do CO}_2 \text{ / PCI resíduo (Mj/kg)}.$$

O Factor de Conversão do carbono em CO₂ utilizado foi 3,664 tCO₂/tC (Decisão 2007/589/CE de 18 de Julho de 2007).

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No tratamento dos resultados das análises realizadas aos diferentes resíduos (refugo, rejeitado), depois de estudadas as variações dos resultados em cada campanha e entre campanhas, optou-se por considerar as amostras como uma única. Os resultados das campanhas foram analisados conjuntamente, tendo sido calculados valores médios e, sempre que possível, intervalos de confiança. Na realidade, o conjunto das campanhas aconteceu num espaço de tempo relativamente curto (Maio a Julho) não se prevendo que tenha havido algo de excepcional que se tenha traduzido numa composição anormal dos resíduos.

Para a melhor compreensão dos dados obtidos, foram efectuados testes estatísticos de modo a averiguar se as distribuições dos dados estão ou não próximas de uma distribuição normal. Assim, para séries de resultados superiores ou iguais a 30, pelo Teorema do Limite Central (TLC), assumiu-se que seguem uma distribuição normal, e as médias obtidas encontram-se num intervalo com 95 % de confiança (Weiss, 1993).

Nos casos em que as séries de resultados são inferiores a 30 foram efectuados testes estatísticos, de modo a verificar a sua aproximação a uma distribuição normal. Para isso, utilizou-se o Teste de Shapiro-Wilk (SW), recorrendo à ferramenta analítica SPSS para Windows. Assim, para 95% de confiança, todas as distribuições cujo p seja superior a 0,05, são consideradas como próximas da distribuição normal. Devido à heterogeneidade das amostras, utilizaram-se testes estatísticos para os parâmetros, cujo número de amostragens é pouco superior a 30.

4.1. REFUGO DO EMBALÃO

4.1.1. Caracterização físico-química

Para um estudo mais abrangente dos resíduos do refugo do embalão foi feita uma análise físico-química onde se analisaram os parâmetros da humidade, cinzas, PCI e PCS, cujos valores obtidos se encontram no Anexo I. Estes parâmetros são importantes na medida em que permitem tirar conclusões acerca do potencial do resíduo para valorização energética, quando comparados com os limites impostos (Quadro 1.1).

No Quadro 4.1. apresentam-se os resultados referentes ao cálculo dos valores médios da humidade e das cinzas para o refugo do embalão.

Quadro 4.1. Caracterização físico-química do refugo do embalão (valor médio e intervalo de confiança).

Parâmetro	Tamanho da amostra	Média	Intervalo da média para 95% de confiança
Humidade (%)	182	9,1	[8,6;9,6]
Cinzas (% peso seco)	45	9,7	[9,1;10,4]

No Quadro 4.2. apresentam-se os resultados da análise estatística efectuada para o PCI e PCS.

Quadro 4.2. Resultados dos testes estatísticos para o PCS (% peso seco) e PCI (% peso húmido) do refugo do embalão.

Parâmetro	Teste Utilizado	Média	Intervalo da média para 95% de confiança	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
PCS (MJ/kg)	SW	29,3	[28,5;30,7]	0,914	36	0,063	Sim
PCI (MJ/kg)	SW	24,4	[23,3;25,5]	0,979	36	0,728	Sim

Na Figura 4.1. apresentam-se as percentagens relativas de humidade, cinzas e sólidos voláteis do refugo do embalão. Saliente-se que o teor de sólidos voláteis foi calculado por diferença relativamente à humidade e às cinzas.

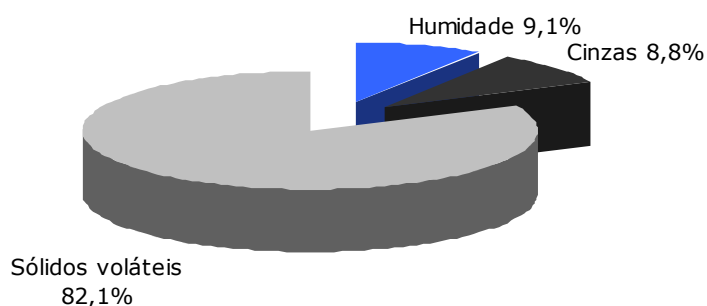


Figura 4.1. Composição físico-química do refugo do embalão.

4.1.2. Caracterização elementar: C, H, N, O

Além da análise físico-química do resíduo, também foi efectuado um estudo no que diz respeito à sua composição elementar. Foram analisados os elementos carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio, cujos valores se encontram no Anexo II.

No Quadro 4.3. apresentam-se os resultados referentes ao cálculo dos valores médios do carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio para o refugo do embalão.

Quadro 4.3. Composição elementar do refugo do embalão (valor médio e intervalo de confiança)

Parâmetro (% peso seco)	Tamanho da amostra	Média	Intervalo da média para 95% de confiança
Carbono	54	63,5	[62,5;65,1]
Azoto	52	0,3	[0,3;0,4]
Hidrogénio	55	9,2	[8,9;9,5]
Oxigénio	55	26,9	[25,4;28,5]

Na Figura 4.2. apresenta-se a composição elementar média do refugo do embalão.

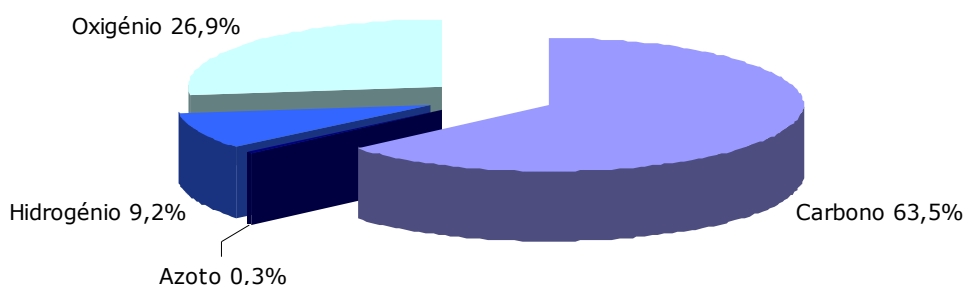


Figura 4.2. Composição elementar média do refugo do embalão.

4.1.3. Conformidade com as normas CEN, EURITS e Secil

Como referido anteriormente, um resíduo cujos parâmetros se enquadrem nas normas de referência, apresentará potencial para valorização energética. No entanto, por vezes só alguns dos seus parâmetros se encontram dentro dos limites impostos.

No Quadro 4.4. apresentam-se as médias dos parâmetros determinados, assim como a situação em que se encontram perante as normas de referência (Quadro 1.1.).

Quadro 4.4. Verificação da conformidade dos resultados do refugo do embalão com as especificações CEN, EURITS e Secil.

Parâmetro	Média	CEN/TS 343	Secil	EURITS
Humidade (%)	9,1	-	Sim	-
Cinzas (%)	9,7	-	-	Não
PCI (MJ/kg)	24,4	Classe 2	-	Sim

Nota: As cinzas estão expressas em peso seco e o PCI em peso húmido.

Da análise do Quadro 4.4. pode constatar-se que apenas o parâmetro das cinzas não se encontra conforme as normas apresentando um valor de 9,7% quando comparado com os 5% exigidos pela EURITS.

4.1.4. Caracterização da Biomassa e Não Biomassa

Para a determinação do teor em Biomassa e Não Biomassa do refugo do embalão foi utilizado o método de digestão selectiva, cujos valores se apresentam no Anexo III.

No Quadro 4.5. encontra-se resumido o resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do refugo do embalão.

Quadro 4.5. Resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do refugo do embalão.

Parâmetro	Teste utilizado	Média	Intervalo da média para 95% de confiança	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
Não Biomassa (% peso seco)	SW	54,7	[52,3;57,2]	0,961	20	0,567	Sim

Para uma melhor visualização dos resultados apresentam-se, na Figura 4.3., todos os valores da Não Biomassa obtidos nas amostras recolhidas nas 10 campanhas (20 determinações). Os valores não variam consideravelmente dentro da mesma campanha, excepto nas campanhas 2, 4 e 8.

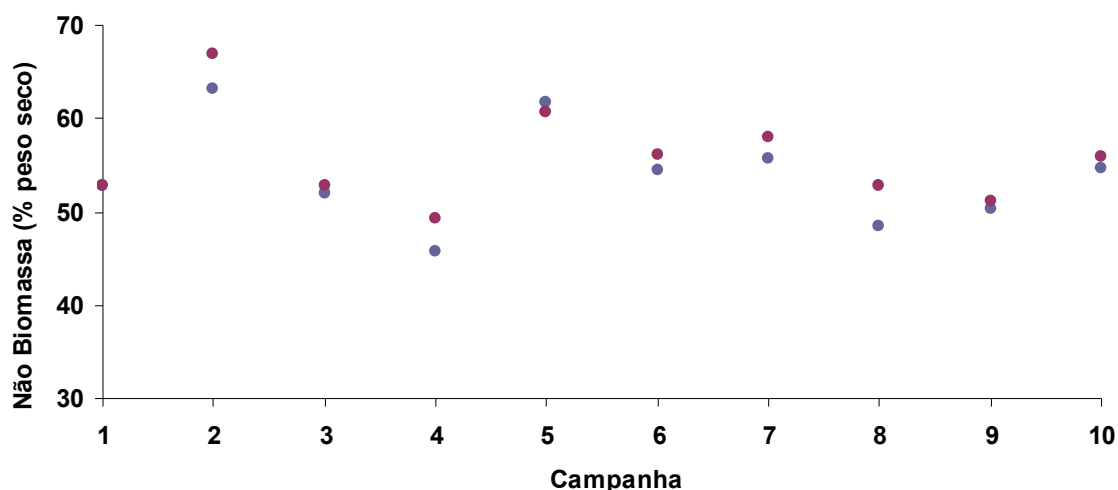


Figura 4.3. Não Biomassa do refugo do embalão.

Com base no teor em cinzas do refugo do embalão (Quadro 4.1) e na concentração em Não Biomassa (Quadro 4.5.) foi calculada a concentração em Biomassa do refugo do embalão, conforme a Norma CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo B, cujos valores se apresentam no Quadro 4.6.

Quadro 4.6. Biomassa do refugo do embalão para as dez campanhas.

Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
36,9	27,3	37,4	48,3	29,6	37,2	35,3	41,7	39,7	30,6
36,9	23,6	36,4	44,7	30,7	35,6	33,0	37,3	38,7	29,3

Nas Figuras 4.4. e 4.5. são apresentadas as composições do refugo do embalão em peso seco e peso húmido, respectivamente.

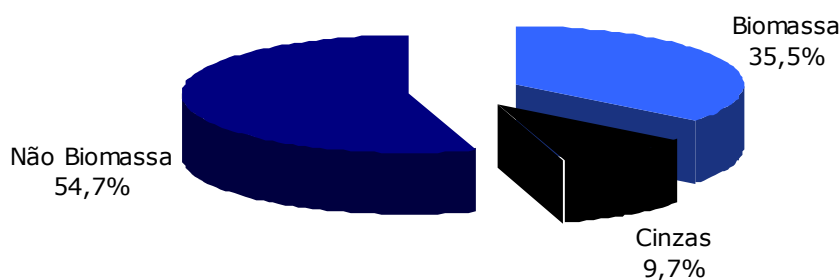


Figura 4.4. Composição do refugo do embalão em peso seco.

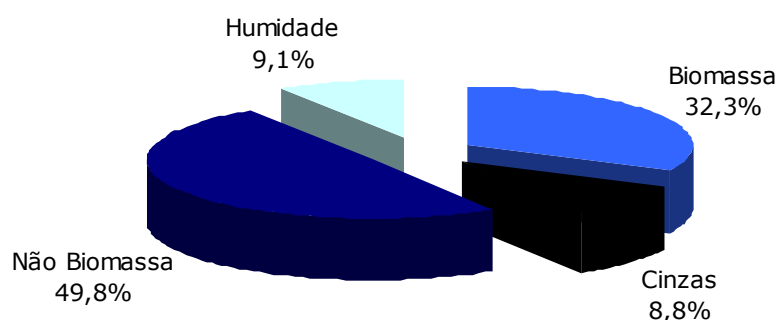


Figura 4.5. Composição do refugo do embalão em peso húmido.

Para a contabilização das emissões de CO₂ de origem fóssil por tonelada de CDR, foi necessário analisar o conteúdo em carbono presente na fracção Não Biomassa cujos valores se encontram no Anexo III (30 determinações). Na Figura 4.6. observa-se que os valores de carbono da Não Biomassa do refugo do embalão se encontram relativamente próximos uns dos outros quer na mesma campanha quer em diferentes campanhas. As campanhas onde os resultados se afastam mais, entre si, são as campanhas 2, 7 e 8.

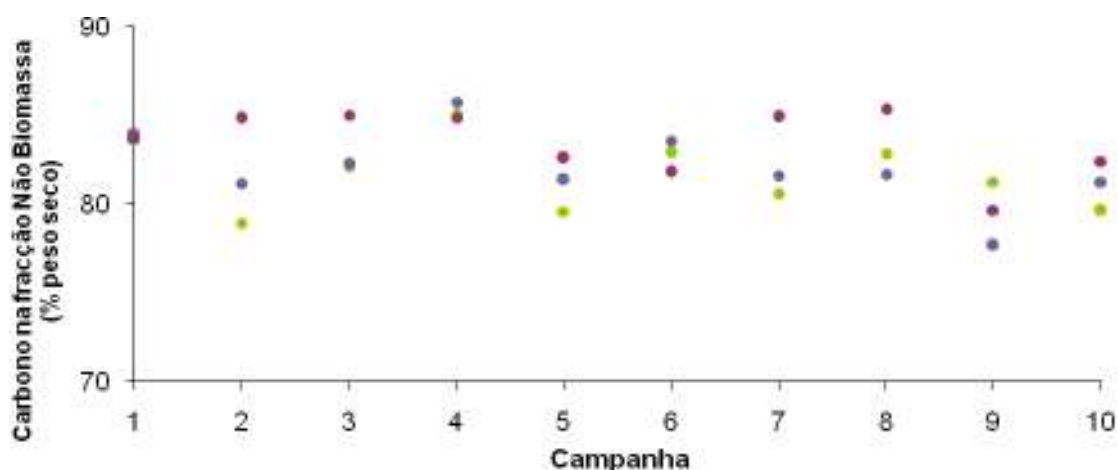


Figura 4.6. Carbono na fracção Não Biomassa do refugo do embalão

No Quadro 4.7. são apresentados os resultados dos testes estatísticos efectuados aos valores da composição elementar da Não Biomassa do refugo do embalão expressa em carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio, cujos valores se encontram no Anexo III.

Quadro 4.7. Resultado dos testes estatísticos aplicados aos valores da análise elementar da Não Biomassa do refugo do embalão.

Parâmetro (% peso seco)	Teste utilizado	Média	Intervalo da média para 95% de confiança	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
Carbono	SW	82,4	[81,6;83,2]	0,966	30	0,430	Sim
Azoto	SW	0,4	[0,3;0,5]	0,884	30	0,004	Não
Hidrogénio	SW	13,4	[13,0;13,8]	0,943	30	0,107	Sim
Oxigénio	SW	4,4	[3,5;5,3]	0,964	26	0,486	Sim

Pela observação do Quadro 4.7. constata-se que o azoto é o único elemento cujos resultados não se aproximam de uma distribuição normal, apesar do intervalo de confiança não apresentar valores muito distantes. Na Figura 4.7. apresentam-se, para melhor compreensão do seu comportamento, os valores de azoto na fracção Não Biomassa ao longo das dez campanhas e verifica-se que há uma maior variação dos resultados a partir da campanha 7 sendo a campanha 9 a que mais se destaca das outras.

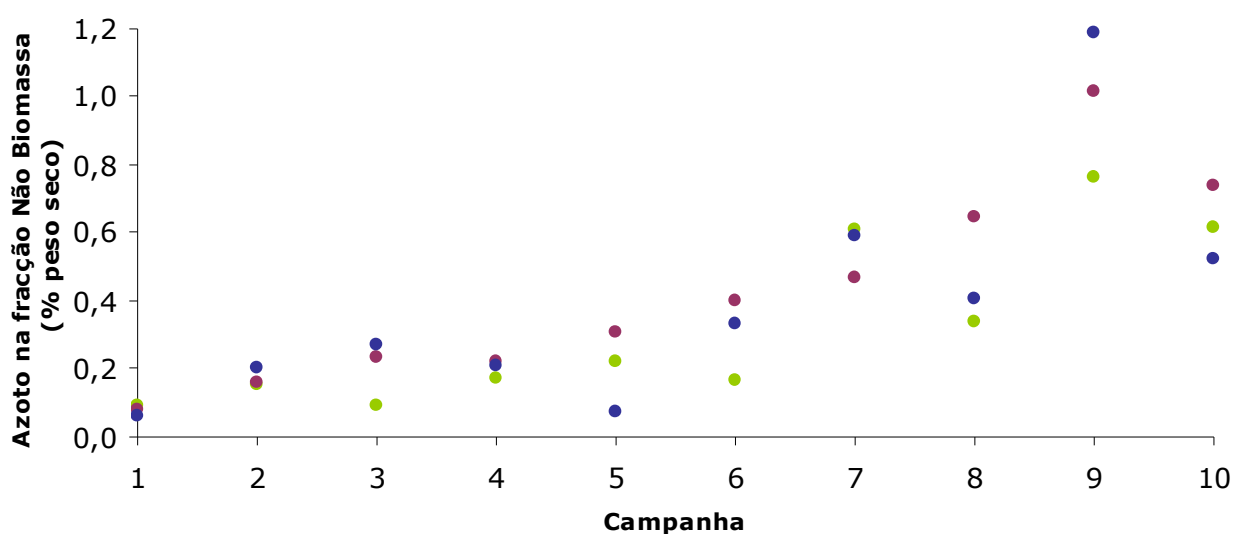


Figura 4.7. Azoto na fracção Não Biomassa do refugo do embalão.

A Figura 4.8. ilustra a composição elementar da fracção Não Biomassa do refugo do embalão.

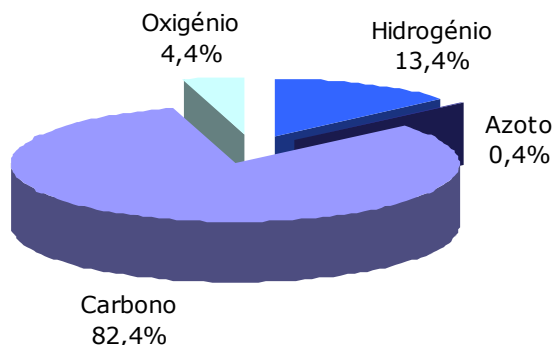


Figura 4.8. Composição elementar da fracção Não Biomassa do refugo do embalão em peso seco.

Com base no teor em água (Quadro 4.1.) e na composição elementar do refugo do embalão (Quadro 4.3.) calcularam-se as concentrações relativas dos elementos presentes no resíduo.

As Figuras 4.9 e 4.10. representam as análises elementares do refugo do embalão em peso seco e em peso húmido, respectivamente. Pode então

observar-se o teor em carbono da Biomassa (biogénico) e o teor em carbono da Não Biomassa (fóssil) presente no refugo do embalão.

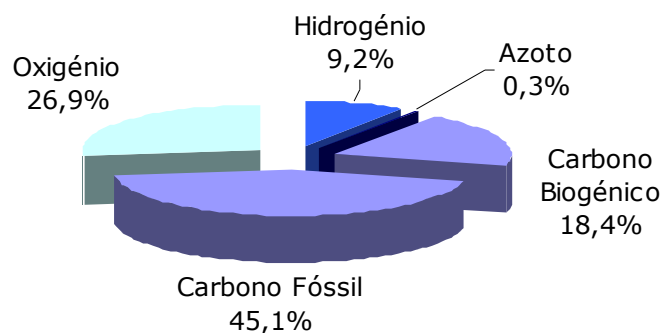


Figura 4.9. Composição elementar do refugo do embalão em peso seco.

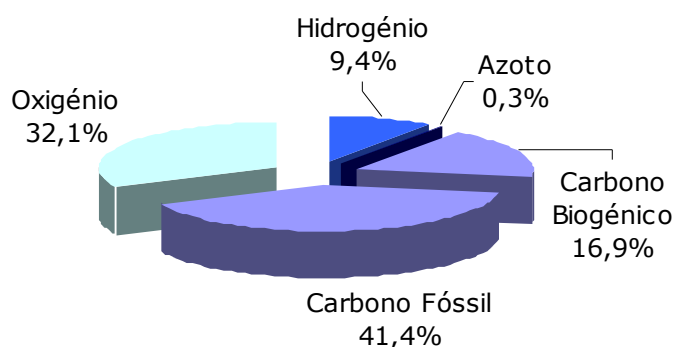


Figura 4.10. Composição elementar do refugo do embalão em peso húmido.

Constata-se através da Figura 4.9. que, em peso seco, 18% do refugo do embalão é carbono neutro enquanto que 45% é carbono fóssil. Em peso húmido 17% do refugo do embalão é carbono neutro e 41% é carbono fóssil (Figura 4.10.).

4.1.5. Cálculo das emissões de CO₂

Assumindo uma produção anual de 1.000.000 t de clínquer e um consumo específico de energia térmica de 3,5 GJ/t clínquer obtém-se um consumo anual de energia térmica de 3.500.000 GJ.

O FE utilizado para o coque de petróleo foi 97,5 kgCO₂/GJ (Decisão 2007/589/CE de 18 de Julho de 2007).

Com base no consumo anual de energia térmica e o FE do coque de petróleo obtém-se as emissões de combustão anuais de 341.250 tCO₂, para o caso da utilização de 100% deste combustível.

O FE calculado para o refugo do embalão foi 67,72 kgCO₂/GJ, e baseia-se num teor médio em carbono fóssil de 45% e um PCI de 24,4 MJ/kg.

Supondo que se substitui parte do coque de petróleo pelo combustível alternativo, refugo do embalão, numa quantidade equivalente a 20% da quantidade térmica anual, então as emissões de combustão anuais seriam 320.407 t CO₂.

A redução das emissões anuais resultantes da substituição de 20% de coque de petróleo pelo refugo do embalão é de **20.843 t CO₂**.

4.2. REJEITADO DO TMB

4.2.1. Caracterização físico-química

Também para o rejeitado do TMB foi feita uma análise físico-química de modo a permitir um estudo mais completo dos resíduos. Foram analisados os parâmetros da humidade, cinzas, PCI e PCS, cujos valores se encontram no Anexo I.

No Quadro 4.8. apresentam-se os resultados referentes ao cálculo da média da humidade e das cinzas.

Quadro 4.8. Caracterização físico-química do rejeitado do TMB (valor médio e intervalo de confiança).

Parâmetro	Tamanho da amostra	Média	Intervalo da média para 95% de confiança
Humidade (%)	183	30,3	[29,7;30,8]
Cinzas (% peso seco)	55	13,8	[13,4;14,1]

No Quadro 4.9. apresentam-se os resultados dos testes estatísticos efectuados para o PCS e PCI.

Quadro 4.9. Resultados dos testes estatísticos para o PCS (% peso seco) e PCI (% peso húmido) do rejeitado do TMB.

Parâmetro	Teste Utilizado	Média	Intervalo da média	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
PCS (MJ/kg)	SW	19,8	[19,4;20,3]	0,930	36	0,025	Não
PCI (MJ/kg)	SW	11,6	[11,3;11,9]	0,943	36	0,065	Sim

Na Figura 4.11. apresentam-se as percentagens relativas de humidade, cinzas e sólidos voláteis do rejeitado do TMB. À semelhança do refugo do embalão o teor em sólidos voláteis do rejeitado do TMB foi calculado por diferença relativamente à humidade e às cinzas.

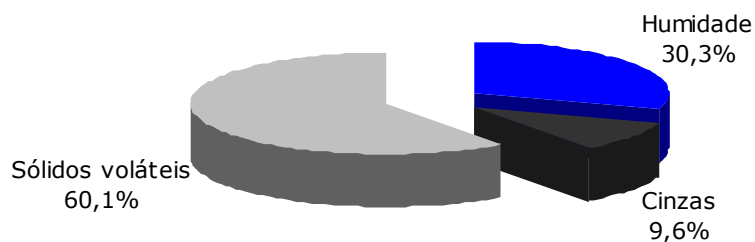


Figura 4.11. Composição físico-química do rejeitado do TMB.

4.2.2. Caracterização elementar: C, H, N, O

Além da análise físico-química aos resíduos também foi efectuado um estudo à composição elementar do rejeitado do TMB. Foram analisados os elementos carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio, cujos valores se encontram no Anexo II.

No Quadro 4.10. estão resumidos os resultados referentes ao cálculo da média do carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio.

Quadro 4.10. Composição elementar do rejeitado do TMB (valor médio e intervalo de confiança)

Parâmetro (% peso seco)	Tamanho da amostra	Média	Intervalo da média para 95% de confiança
Carbono	55	48,3	[47,6;49,1]
Azoto	53	0,6	[0,5;0,7]
Hidrogénio	51	5,9	[5,8;6,0]
Oxigénio	55	45,0	[44,1;45,9]

Na Figura 4.12. apresenta-se a composição elementar média do rejeitado do TMB.

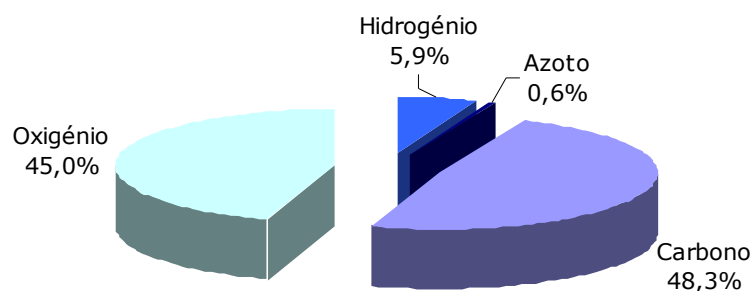


Figura 4.12. Composição elementar média do rejeitado do TMB.

4.2.3. Conformidade com as normas CEN, EURITS e Secil

Uma vez mais, para o rejeitado do TMB, foi feita a verificação da conformidade dos valores obtidos com as normas estabelecidas.

No Quadro 4.11. apresentam-se as médias dos parâmetros determinados que seguem uma distribuição normal, assim como a situação em que se encontram perante as normas de referência (Quadro 1.1.).

Quadro 4.11. Verificação da conformidade dos resultados do rejeitado do TMB com as especificações CEN, EURITS e Secil.

Parâmetro	Média	CEN/TS 343	Secil	EURITS
Humidade (%)	30,3	-	Não	-
Cinzas (%)	13,8	-	-	Não
PCI (MJ/kg)	11,6	Classe 4	-	Não

Nota: As cinzas estão expressas em peso seco e o PCI em peso húmido.

Pela observação do Quadro 4.11. pode constatar-se que nenhum dos parâmetros analisados anteriormente, para o rejeitado do TMB, se encontra conforme as normas. A humidade apresenta um valor médio de 30, 3% quando o exigido pela Secil é 10%, as cinzas apresentam um resultado de 13,8% quando o permitido pela EURITS é 5% e o PCI regista um valor de 11,6 MJ/kg quando o mínimo exigido pela EURITS é 15 MJ/kg. No entanto, pela CEN, o parâmetro PCI classifica-se na classe 4.

4.2.4. Caracterização da Biomassa e Não Biomassa

Para a determinação do teor em Biomassa das amostras do rejeitado do TMB foi, uma vez mais, utilizado o método de Digestão Selectiva. Nesta situação, os conteúdos em Biomassa e Não Biomassa são expressos em peso seco, e os seus valores podem ser consultados no Anexo III.

No Quadro 4.12. pode observar-se o resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do rejeitado do TMB.

Quadro 4.12. Resultado do teste estatístico aplicado aos valores da Não Biomassa do rejeitado do TMB.

Parâmetro	Teste utilizado	Média	Intervalo da média para 95% de confiança	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
Não Biomassa (% peso seco)	SW	14,3	[12,5;16,1]	0,967	25	0,582	Sim

Na Figura 4.12. encontram-se representados os valores da fracção Não Biomassa obtidos nas amostras recolhidas nas 10 campanhas (25 determinações). A campanha 4 apresenta os valores mais afastados dentro da mesma campanha, enquanto que as campanhas 3 e 8 são as que mais se afastam das outras campanhas.

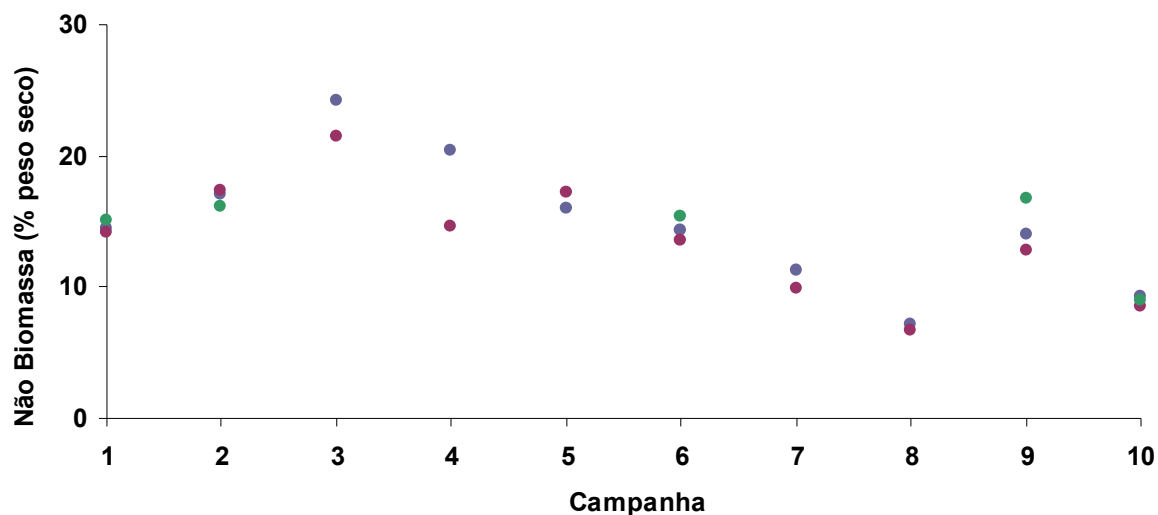


Figura 4.13. Não Biomassa do rejeitado de TMB.

Uma vez mais, tendo como base o teor em cinzas do rejeitado do TMB (Quadro 4.8.) e a concentração em Não Biomassa (Quadro 4.12.), calculou-se a concentração em Biomassa, conforme a Norma CEN/TS 15440:2006 (E), Anexo B, cujos valores se apresentam no Quadro 4.13.

Quadro 4.13. Biomassa do rejeitado do TMB para as dez campanhas.

Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
72,7	68,6	61,2	66,2	70,9	70,3	74,1	77,7	73,1	76,0
73,0	68,4	63,8	72,0	69,7	71,0	75,5	78,2	74,2	76,7
72,1	69,6	-	-	-	69,3	-	-	70,3	76,2

Nas Figuras 4.14. e 4.15. apresentam-se as composições do rejeitado do TMB em peso seco e peso húmido, respectivamente.

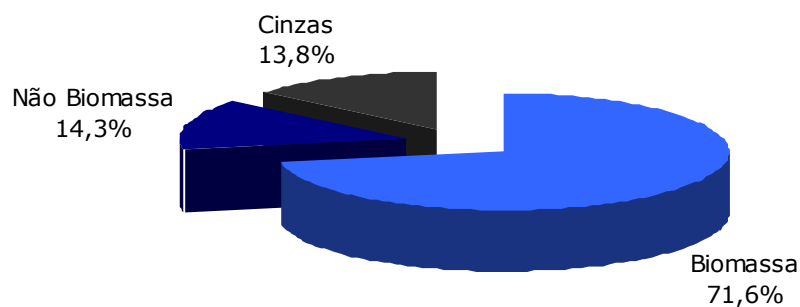


Figura 4.14. Composição do rejeitado do TMB em peso seco.

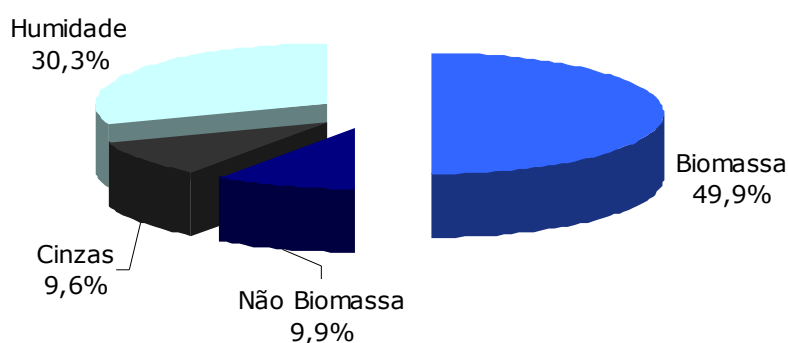


Figura 4.15. Composição do rejeitado do TMB em peso húmido.

Também para o rejeitado do TMB foi necessário analisar o conteúdo em carbono presente na fracção de Não Biomassa de modo a contabilizar as emissões de origem fóssil por tonelada de CDR. Para o seu cálculo foi utilizada, uma vez mais, a média dos valores de carbono presente na fracção Não Biomassa presentes no Anexo III.

Na Figura 4.16. podem observar-se os valores obtidos para o carbono na fracção Não Biomassa (24 determinações). Pela Figura 4.16. pode constatar-se que os valores se encontram relativamente próximos uns dos outros quer na mesma campanha quer em diferentes campanhas. As campanhas onde os resultados se afastam mais são as campanhas 1, 7 e 8.

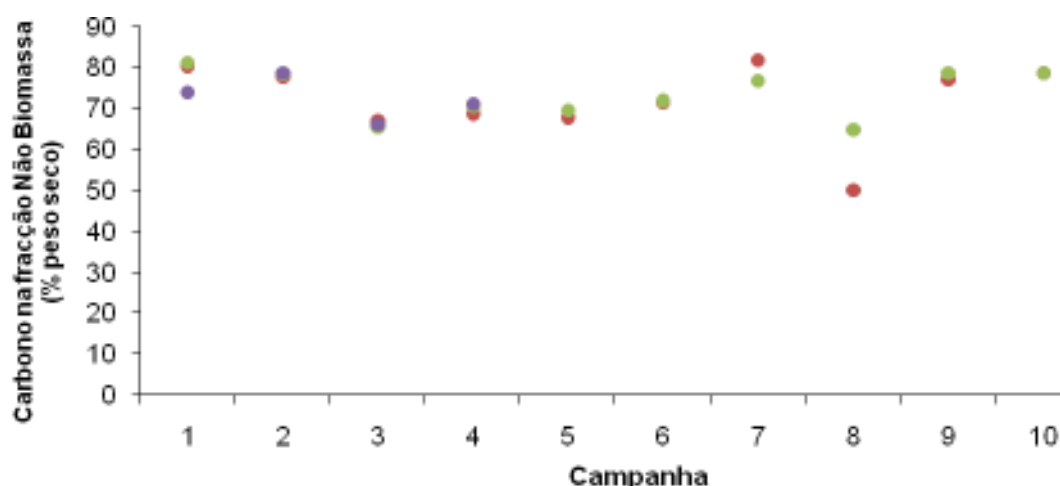


Figura 4.16. Carbono na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB.

No Quadro 4.14. apresentam-se os resultados referentes aos testes estatísticos aplicados à composição elementar da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB expressa em carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio, cujos valores se encontram no Anexo III.

Quadro 4.14. Resultado dos testes estatísticos aplicados aos valores da análise elementar da Não Biomassa do rejeitado do TMB.

Parâmetro (% peso seco)	Teste utilizado	Média	Intervalo da média	Estatística do teste	Graus de liberdade	p	Aproximação à normal
Carbono	SW	75,5	[72,2;78,8]	0,893	24	0,015	Não
Azoto	SW	1,2	[0,8;1,6]	0,881	24	0,009	Não
Hidrogénio	SW	10,8	[10,1;11,5]	0,898	24	0,020	Não
Oxigénio	SW	12,5	[8,6;16,3]	0,891	24	0,014	Não

Pela observação do Quadro 4.14. constata-se que nenhum elemento apresenta valores com aproximação a uma distribuição normal. O hidrogénio apresenta um intervalo de confiança mais restrito enquanto o oxigénio é aquele que apresenta um intervalo de confiança mais abrangente.

Para uma melhor compreensão do comportamento destes resultados podem observar-se as Figuras 4.17., 4.18. e 4.19., referentes aos valores registados para o azoto, hidrogénio e oxigénio da Não Biomassa, respectivamente.

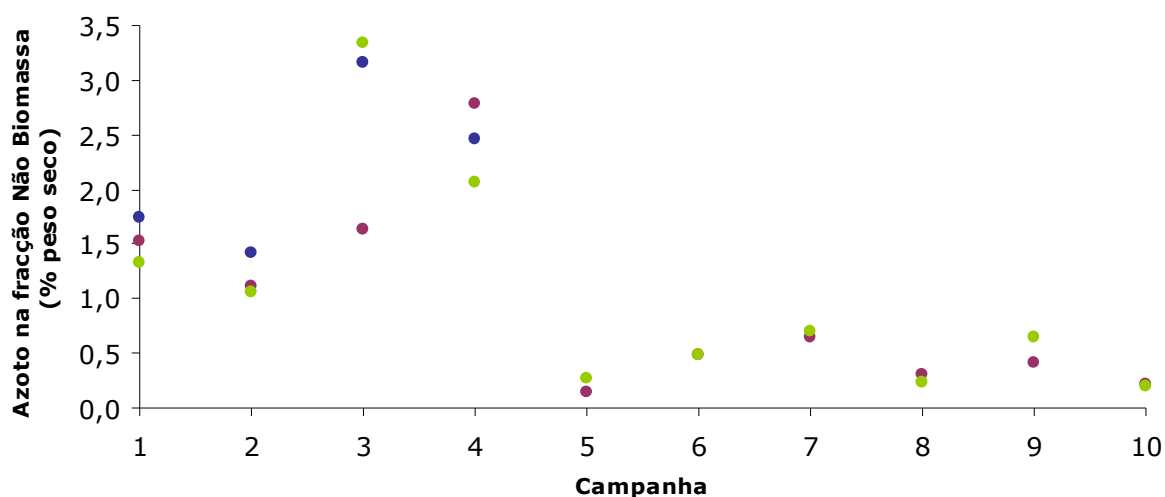


Figura 4.17. Azoto na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB.

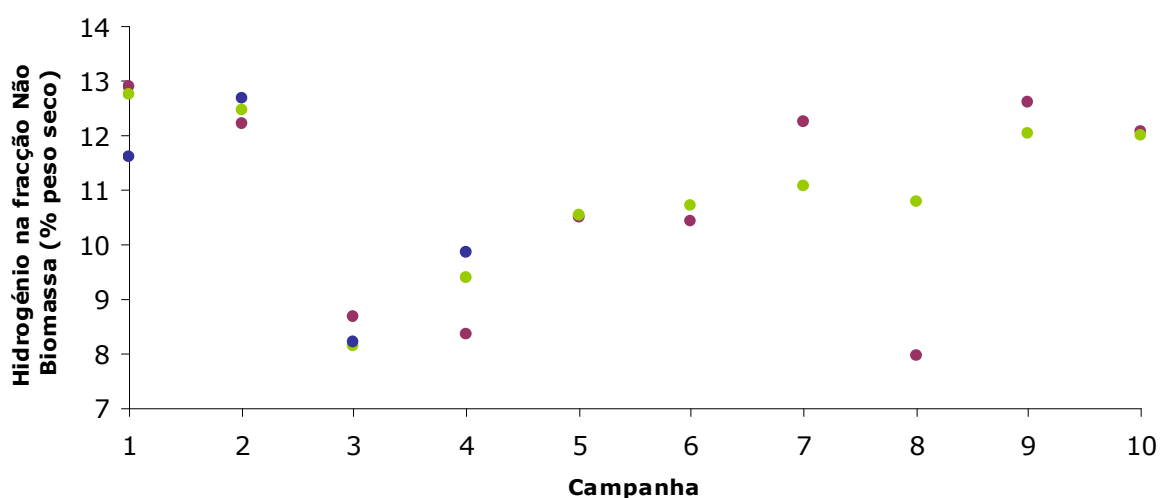


Figura 4.18. Hidrogénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB.

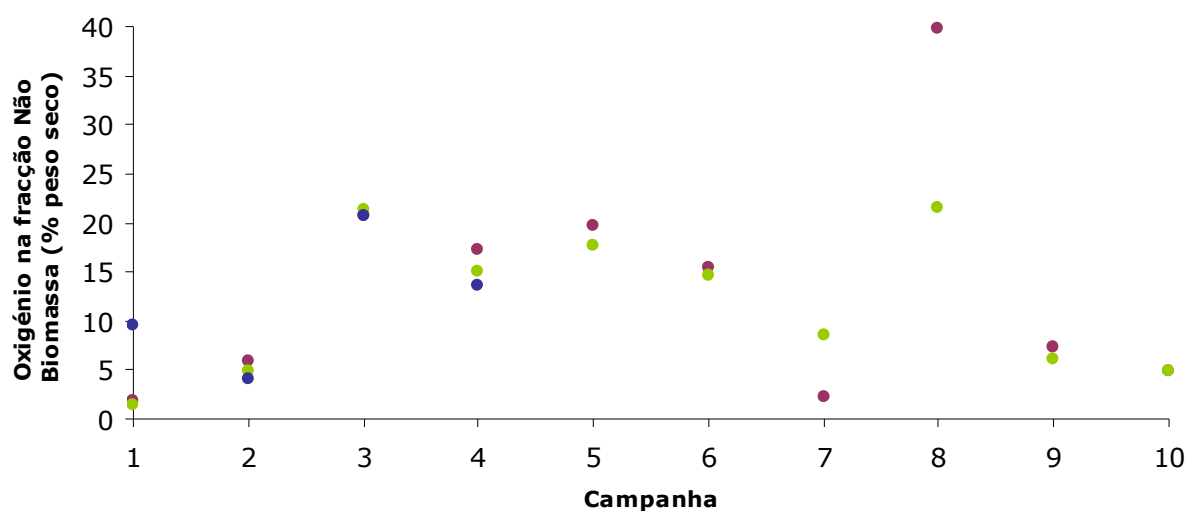


Figura 4.19. Oxigénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB.

Na Figura 4.20. apresenta-se a composição elementar média da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB.

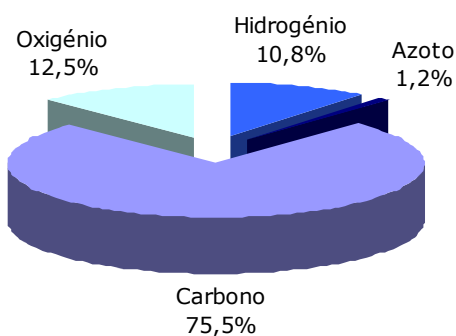


Figura 4.20. Composição elementar da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB (peso seco).

Com base no teor em água (Quadro 4.8.) e na composição elementar do rejeitado do TMB (Quadro 4.10.), calcularam-se as concentrações relativas dos elementos presentes no rejeitado do TMB. Nas Figuras 4.21. e 4.22. apresentam-se os resultados da análise elementar, em peso seco e em peso húmido, respectivamente.

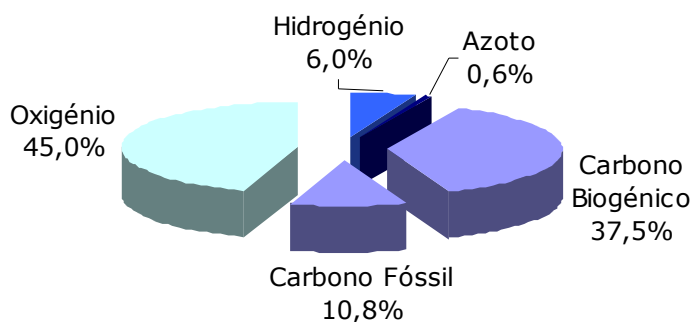


Figura 4.21. Composição elementar do rejeitado do TMB em peso seco.

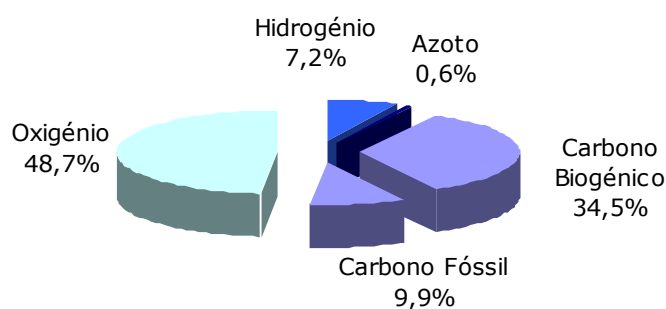


Figura 4.22. Composição elementar do rejeitado do TMB em peso húmido.

Constata-se através da Figura 4.21. que, em peso seco, 38% do rejeitado do TMB é carbono neutro enquanto que 11% é carbono fóssil. Em peso húmido, 35% do rejeitado do TMB é carbono neutro e 10% é carbono fóssil (Figura 4.22.).

4.2.5. Cálculo das emissões de CO₂

Também para o caso do rejeitado do TMB se considerou uma produção anual de 1.000.000 t de clínquer e um consumo específico de energia térmica de 3,5 GJ/t clínquer obtendo-se um consumo anual de energia térmica de 3.500.000 GJ. O FE para o coque de petróleo utilizado foi, uma vez mais, de 97,5 kgCO₂/GJ.

O FE calculado para o rejeitado do TMB foi de 34,11 kgCO₂/GJ, com um teor médio em carbono fóssil de 10,8% e um PCI de 11,6 MJ/kg.

Substituindo o coque de petróleo pelo combustível alternativo de rejeitado do TMB numa quantidade equivalente a 20% da quantidade térmica anual, então as emissões de combustão anuais seriam 296.879 t CO₂ em vez das 341.250 tCO₂ provenientes da queima de 100% de coque de petróleo.

Assim, a redução das emissões anuais resultantes da substituição de 20% de coque de petróleo pelo combustível de rejeitado do TMB é de **44.371 t CO₂**.

4.3. Discussão dos resultados

4.3.1. Relação entre o PCS, a fracção Não Biomassa e o teor em Carbono

Após efectuadas as análises aos dois tipos de resíduos em estudo na presente dissertação (refugo do embalão e rejeitado do TMB), houve a necessidade de compreender qual a influência da fracção Não Biomassa no valor do poder calorífico e respectiva relação com o teor em carbono.

De acordo com Fott (1999), o valor do PCI depende fortemente do teor em carbono. Outros parâmetros importantes são o hidrogénio, com influência no aumento do PCI e o oxigénio, com o efeito contrário (Fott, 1999).

Nos Quadros 4.15. e 4.16. estão resumidos os valores médios obtidos para o PCI, carbono, hidrogénio e oxigénio relativos ao refugo do embalão e rejeitado do TMB. Todos os valores de PCI obtidos para a fracção Não Biomassa das duas amostras encontram-se no Anexo III.

Quadro 4.15. Resumo dos valores médios de PCI, carbono, hidrogénio e oxigénio para o refugo do embalão e fracção Não Biomassa.

REFUGO DO EMBALÃO				
	PCI (MJ/kg)	C (% peso seco)	H (% peso seco)	O (% peso seco)
Resíduo	24,4	63,5	9,2	26,9
Não Biomassa	34,4	82,4	13,4	4,4

Quadro 4.16. Resumo dos valores médios de PCI, carbono, hidrogénio e oxigénio para o rejeitado do TMB e fracção Não Biomassa.

REJEITADO DO TMB				
	PCI (MJ/kg)	C (% peso seco)	H (% peso seco)	O (% peso seco)
Resíduo	11,6	48,3	5,9	45,0
Não Biomassa	22,3	75,5	10,8	12,5

Como se pode observar nos Quadros 4.15. e 4.16., o resíduo que apresenta maior PCI é aquele com maior teor em carbono e hidrogénio e menor teor em oxigénio (refugo do embalão). Conforme foi verificado também por Lestander e Rhen (2005), o teor em humidade do rejeitado do TMB (30,3%) exerce uma forte influência negativa no valor do PCI.

Devido à influência da humidade no PCI optou-se por analisar apenas os valores obtidos para o PCS, conseguindo-se assim melhores correlações entre os parâmetros. Nos Quadros 4.17. e 4.18. estão resumidos alguns valores obtidos neste estudo, como o valor médio do PCS e do teor em carbono do resíduo (incluindo as duas fracções de Biomassa e Não Biomassa) e de cada fracção separadamente. A proporção de cada fracção presente no resíduo está também sistematizada.

Quadro 4.17. Resumo dos valores médios de PCS e carbono para o refugo do embalão e fracções de Biomassa e Não Biomassa.

REFUGO DO EMBALÃO			
	Proporção no resíduo (%)	PCS (MJ/kg)	Carbono (% peso seco)
Resíduo	-	29,3	63,5
Não Biomassa	54,7	40,5	82,4
Biomassa	35,5	20,1	-

Quadro 4.18. Resumo dos valores médios de PCS e carbono para o rejeitado do TMB e fracções de Biomassa e Não Biomassa.

REJEITADO DO TMB			
	Proporção no resíduo (%)	PCS (MJ/kg)	Carbono (% peso seco)
Resíduo	-	19,8	48,3
Não Biomassa	14,3	34,9	75,5
Biomassa	71,6	20,6	-

Todos os valores obtidos para o PCS da Não Biomassa do refugo do embalão e do rejeitado do TMB encontram-se no Anexo III. Constata-se que o PCS da Biomassa é praticamente igual para os dois casos (refugo do embalão e rejeitado do TMB), registando-se um valor de cerca de 20 MJ/kg.

No que diz respeito à fracção Não Biomassa observa-se uma ligeira variação, tendo-se obtido para o refugo do embalão um valor de 41 MJ/kg e para o rejeitado do TMB um valor de 35 MJ/kg.

Os valores de PCS mais elevados registam-se sempre para o refugo do embalão, onde também o carbono é maior. Este facto poderá dever-se à proporção da fracção Não Biomassa existente no resíduo, sendo que, de uma maneira geral, quanto maior o teor em Não Biomassa, maior o seu PCS. Daí que o refugo do

embalão apresente um valor de PCS maior, uma vez que a sua fracção de Não Biomassa é também superior àquela existente no rejeitado do TMB.

Para uma melhor compreensão dos resultados estão representadas, nas Figuras 4.23 e 4.24., as relações entre o PCS e a fracção Não Biomassa e entre o PCS e o teor em carbono, respectivamente. Os 20 valores dizem respeito aos registados na análise das duas amostras, uma vez que o que se pretende por agora é perceber qual a relação entre os parâmetros, independentemente da sua origem.

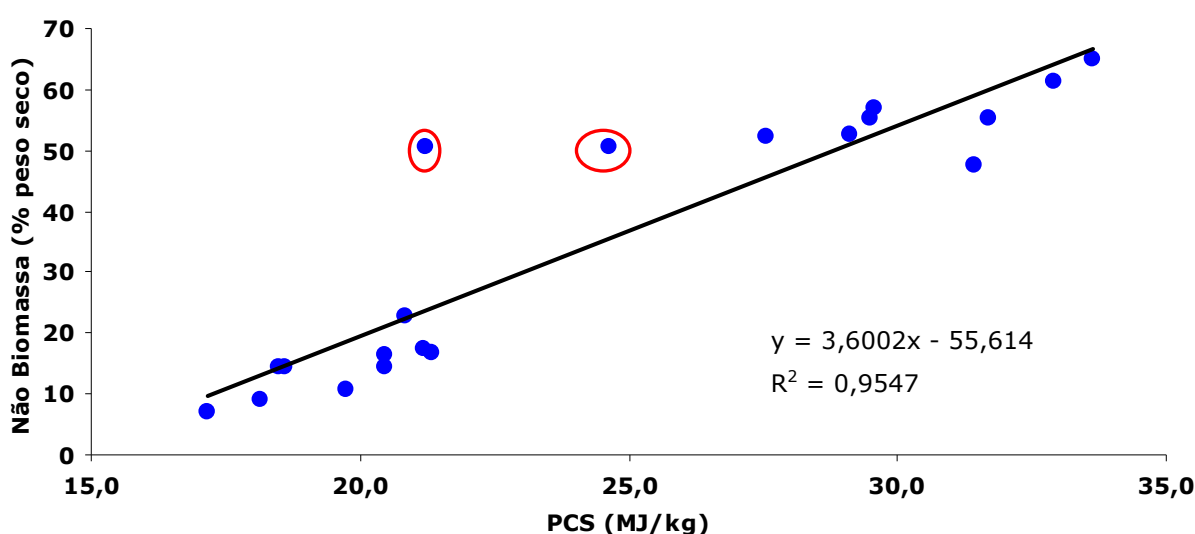


Figura 4.23. Relação PCS versus proporção da fracção Não Biomassa.

A correlação encontrada entre o PCS e a Não Biomassa não é tão alta como se esperava tendo se obtido um $r^2=0,8322$. No entanto, desprezando os dois pares de valores assinalados (21,23;50,71 e 24,63;50,74), consegue-se uma correlação bem mais aceitável com um $r^2=0,9547$.

Para o caso do PCS e teor em carbono foi encontrada uma correlação de $r^2=0,8369$, que também sofre um aumento significativo para $r^2=0,9595$ quando desprezados os dois pares de valores assinalados na Figura 4.24 (21,23;62,07 e 32,90;61,42). Esta correlação é um pouco mais fraca do que aquela obtida por Fott (1999) para três tipos de carvões ($r^2= 0,9978$). No entanto, através da figura 4.24 pode observar-se uma clara influência no PCS por parte do teor em carbono presente.

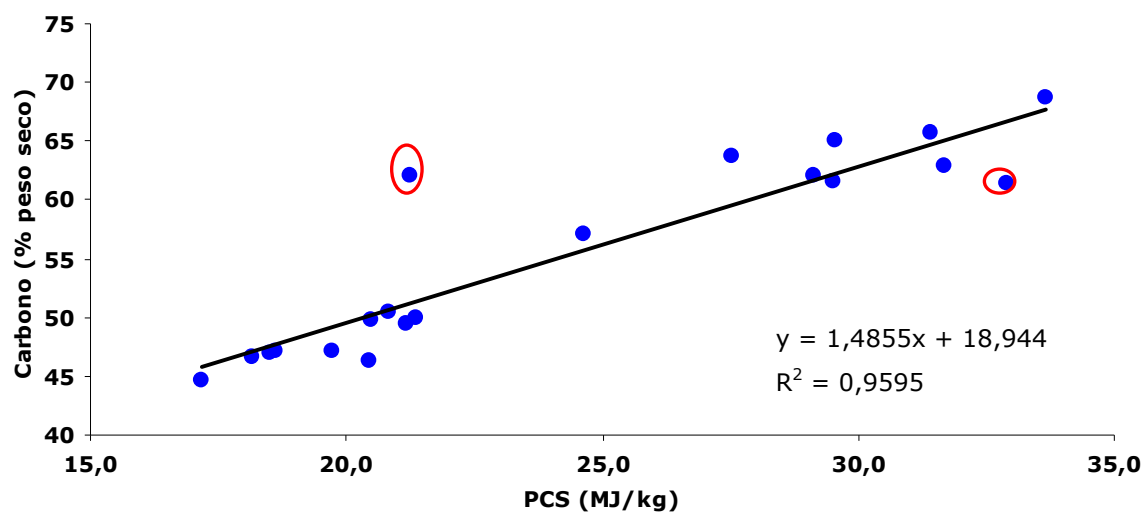


Figura 4.24. Relação PCS versus teor em carbono.

4.3.2. Comparação com outros CDR

A metodologia utilizada para este estudo não envolveu a caracterização dos refugos componente a componente, tendo-se optado, como referido anteriormente, por analisá-los como um todo. Num estudo anterior, Pires (2006), obteve-se a composição física média para o refugo do embalão que se apresenta no Quadro 4.19.

Quadro 4.19. Composição física média do refugo do embalão (Pires, 2006).

Componente	Percentagem (%)
<u>Brinquedos</u>	<u>1,0</u>
Combustíveis não embalagem	41,6
Embalagens alimentares	7,5
Embalagens de plástico de gorduras alimentares líquidas e outras	3,9
Embalagens de plástico de gorduras alimentares sólidas/embalagens de iogurtes sólidos	2,4
Filmes	18,0
Filmes laminados	3,9
Fraldas	3,1
Madeira	0,4
Materiais não combustíveis	1,0
Plástico duro não embalagem	3,5
Plástico duro embalagem	0,3
PP	4,4
<u>PVC</u>	<u>2,2</u>
<u>REEE</u>	<u>3,0</u>
<u>Resíduos perigosos</u>	<u>1,1</u>
<u>Têxteis</u>	<u>2,5</u>
<u>Vidro/cerâmica</u>	<u>0,2</u>
Total	100

O componente “ combustíveis não embalagem” diz respeito a papel, a matéria orgânica e a plásticos e é aquele que apresenta maior representatividade entre os componentes (41,6%). Os componentes sublinhados e assinalados a itálico no Quadro 4.19 foram excluídos da nossa análise assim como do estudo a que se referem. Assim, esta poderá constituir uma composição física do refugo do embalão representativa sendo adequada a comparação com os resultados obtidos para esta dissertação.

Pires (2006) obteve para o CSR, resultante dos componentes escolhidos, 9,2% de humidade e um PCS entre 27,1 KJ/kg e 37,7 MJ/kg (Pires, 2006). Comparando estes valores de humidade e PCS com os obtidos para o refugo do embalão em questão (humidade de 9,1% e PCS 29,3 MJ/kg) observa-se que estes se apresentam na mesma gama de valores, sendo a humidade praticamente a mesma.

Para além da comparação do refugo do embalão com estudos nacionais, considera-se também necessária a sua comparação com os diferentes tipos de CSR produzidos a nível europeu, a partir de RSU (Quadro 4.20.). Pode constatar-se que o refugo do embalão analisado se trata de um combustível com potencial para CSR, apresentando valores de humidade e PCI que estão de acordo com os obtidos a nível europeu.

No que se refere ao rejeitado do TMB, este apresenta já maior teor em humidade (30,3%) e um PCI mais baixo (11,6 MJ/kg), fora da gama de valores apresentados no Quadro 4.20. No entanto, uma melhoria no teor em humidade poderá torná-lo adequado para a produção de CSR.

Quadro 4.20. Valores de PCI e de teor de humidade de SRF produzidos a nível europeu (Archer et al., 2005 citado por Pires, 2006)

Marcas/Tecnologia	PCI (MJ/kg)	Humidade (%)
Biodegma (Alemanha)	12,5-15,0	30,0-25,0
Ecodeco (Itália)	16,9-17,6	12,5-11,8
Grontmij (Holanda)	12,0-14,0	-
Herhof (Alemanha, Itália, Bélgica) (Trockenstabilat®)	15,0-18,0	15,0
Nehlsen (Alemanha)	12,0-17,0	<20,0
Wehrle (Alemanha)	12,0-18,0	-
RWE Umwelt (Alemanha) (SBS®)	15,4-19,9	24,4-15,4
Essent Milieu (Holanda)	14,3-17,5	30,0-23,2

Fellner et al. (2007) desenvolveu um estudo para a análise da fracção Biomassa e Não Biomassa presente nos RSU baseado num método de balanço de massas. No Quadro 4.21. apresentam-se os resultados da análise elementar da Não Biomassa obtidos nesse estudo, onde se observam grandes semelhanças com os valores de carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio obtidos para a Não Biomassa do rejeitado do TMB (75,5% C, 1,2% N, 10,8% H e 12,5% O). O enxofre não foi

detectado nas análises ao refugo do embalão e rejeitado do TMB, podendo estar presente apenas em quantidades vestigiais.

Quadro 4.21. Composição elementar da fracção Não Biomassa de RSU (Fellner et al., 2007)

Parâmetro (% peso seco)	
Carbono	76,9
Azoto	1,3
Hidrogénio	10,9
Oxigénio	8,8
Enxofre	0,3

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Refugo do embalão

O refugo do embalão, produzido no Centro de Triagem de Palmela, caracteriza-se por ter uma Humidade média de 9,1% e um teor médio em Cinzas de 9,7% (em peso seco). Quanto ao parâmetro económico, o PCI, apresenta um valor médio de 24 MJ/kg. O refugo do embalão classifica-se de acordo com a norma CEN/TS 343, na classe 2, devido ao PCI.

Conclui-se que 18% do refugo do embalão é carbono neutro de origem biogénica (Figura 4.9.) enquanto que 45% é carbono fóssil (em peso seco). Em peso húmido, 17% do refugo do embalão é carbono neutro e 41% é carbono fóssil (Figura 4.10). O teor médio em carbono do refugo do embalão é 64% (em peso seco).

Conclui-se também que, através da substituição na queima, de 20 % de um combustível fóssil (neste estudo o coque de petróleo) pelo refugo do embalão, consegue evitar-se a emissão para a atmosfera de cerca de 21 000 toneladas.

Este combustível tem potencial para valorização energética, podendo ser uma alternativa a considerar para a indústria Cimenteira.

No que diz respeito aos objectivos do Protocolo de Quioto, este tipo de combustível possui apenas 18% de carbono neutro, não sendo o combustível ideal para alcançar benefícios em termos de redução das emissões de CO₂. No entanto, comparado com outro combustível, onde todo o carbono existente é de origem fóssil, constitui uma alternativa favorável.

5.2. Rejeitado do TMB

O rejeitado do TMB, produzido na Central de TMB, de Setúbal, caracteriza-se por ter uma Humidade média de 30,3% e um teor médio em Cinzas de 13,8% (em peso seco). Quanto ao PCI, apresenta um valor médio de 12 MJ/kg.

O rejeitado do TMB classifica-se, de acordo com a norma CEN/TS 343, na classe 4, devido ao PCI.

Verifica-se para o rejeitado do TMB que 38% é carbono neutro (Figura 4.21.) enquanto que 11% é carbono fóssil (em peso seco). Em peso húmido, 35% do rejeitado do TMB é carbono neutro e 10% é carbono fóssil (Figura 4.22.). O teor médio em carbono do rejeitado do TMB é 48% (em peso seco).

Através da substituição na queima, de 20 % de um combustível fóssil (coque de petróleo) pelo rejeitado do TMB, consegue evitar-se a emissão para a atmosfera de cerca de 44 000 toneladas. Neste caso, a redução das emissões de CO₂ já é mais significativa do que no caso anterior, uma vez que o conteúdo em carbono neutro é de 38%. No entanto, este combustível apresenta problemas de humidade e cinzas e o seu PCI é demasiado baixo.

6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Conclui-se que o refugo do embalão e o rejeitado do TMB cumprem as normas de qualidade para CSR da CEN/TS 343, apresentando algum potencial para serem utilizados em indústrias de produção de cimento.

O parâmetro “Biomassa” não faz parte das normas de conformidade, não havendo portanto um limite exigido. No entanto, seria positivo se no futuro este parâmetro fosse mais um parâmetro a constar nas normas de qualidade para SRF, dada a sua importância na redução das emissões de CO₂.

Verifica-se que no rejeitado do TMB, o carbono está concentrado na fracção Biomassa enquanto que no refugo do embalão, o carbono está concentrado na fracção Não Biomassa. Este facto está relacionado com a composição física distinta dos dois tipos de resíduos. Conclui-se assim, que o rejeitado do TMB reúne condições mais favoráveis para queima quando analisado o teor em carbono na Biomassa, uma vez que este contribui para a emissão de carbono neutro. No entanto, o rejeitado do TMB é aquele que apresenta também maior teor em humidade o que pode constituir um problema na queima.

Uma vez que o refugo do embalão apresenta condições favoráveis para a queima e o rejeitado do TMB apresenta condições favoráveis para o cumprimento dos objectivos do Protocolo de Quioto, uma hipótese seria a mistura dos dois combustíveis. Esta mistura poderá baixar o PCI e aumentar a humidade, no entanto, há que arranjar um compromisso ideal entre o PCI, humidade e teor em Biomassa do resíduo.

No final desta dissertação alguns aspectos interessantes ficam a merecer atenção. Novas questões são agora levantadas, sendo que numa perspectiva de trabalho futuro podem sugerir-se os seguintes aspectos para uma análise mais pormenorizada:

- a caracterização física do rejeitado do TMB, componente a componente, com a instalação recente na linha da Central do abridor de sacos;
- caracterização física da fracção Biomassa e Não Biomassa de modo a perceber qual a influência de cada componente na composição física, química e elementar de cada fracção;

- efectuar uma recolha de amostras mais abrangente ao longo do ano de modo a cobrir flutuações resultantes das diferentes estações do ano e épocas festivas, obtendo-se uma amostra mais representativa da realidade;
- o cruzamento do método da digestão selectiva (mais minuciosa, g) com o método da análise de inertes (mais grosseira, kg) de modo a tornar mais representativa a amostra, e aprofundar o método C₁₄, útil para medições do carbono biogénico em grande escala à saída da chaminé na queima dos combustíveis;
- o desenvolvimento de meios de remoção dos resíduos indesejáveis para a produção de CDR (contaminantes) e de redução do teor em humidade dos resíduos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCHER, E., BADDELEY, A., KLEIN, A., SCHWAGER, J., WHITING, K. (2005). *Mechanical-Biological-Treatment: A Guide for Decision Makers – Processes, Policies and Markets, Annexe B – Issues arriving out of the Regulatory & Policy Framework*, version 1.0. United Kingdom, Juniper Consultancy Services, Ltd.

Cabrita, I., Gulyurtlu, I. e Boavida, D., (2007). *O Mercado do Carbono*, INDÚSTRIA E AMBIENTE, Nº46, 3º Trimestre de 2007.

Caetano, F., (2007). *Alterações Climáticas*, INGENIUM, Nº102, Novembro/Dezembro 2007.

CAPUTO, A.C. e PELAGAGGE, P.M. (2002). RDF production plants: I Design and costs. *Applied Thermal engineering* 22 (2002) 423-437.

CEN/TS 15440:2006, Solid Recovered Fuels – *Method for the Determination of Biomass Content*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CEN/TS 15357:2006, Solid Recovered Fuels – *Terminology, Definitions and Descriptions*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CEN/TS 15359:2005, Solid Recovered Fuels – *Specifications and Classes*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CEN/TS 15400:2005, Solid Recovered Fuels – *Methods for the Determination of Calorific Value*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CEN/TS 15403:2006, Solid Recovered Fuels – *Methods for the Determination of Ash Content*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CEN/TS 15414-3:2006, Solid Recovered Fuels – *Determination of Moisture Content using the Oven Dry Method - Part 3: Moisture in general analysis sample*. European Committee for Standardization CEN, Bruxelas.

CQNUAC (1997). *Protocolo de Quioto à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas*. Nações Unidas, <http://unfccc.int>. (consultado em Agosto de 2007).

DAVISON, J. (2007). Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy* 32 (2007) 1163-1176.

DECISÃO DA COMISSÃO (2007/589/CE) de 18 de Julho de 2007. Estabelece orientações para a monitorização e a comunicação de informações relativas às emissões de gases com efeito de estufa, nos termos da Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.

DEMIRBAS, A. (2005). Fuel and Combustion Properties of Bio-wastes. *Energy Sources*, 27:451-462, 2005.

DIAS, S.M., SILVA, R.B., BARREIRO, F., Costa, M. (2006). *Avaliação do potencial de produção e utilização de CDR em Portugal Continental*. Estudos base – Instituto Superior Técnico, Centro de Engenharia Biológica e Química.

DIRECTIVA 2003/87/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 13 Outubro de 2003. Relativa à criação de um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade e altera a Directiva 96/61/CE.

Environment for Europeans, (2007). *Environmental Law. Playing by the rules*. Magazine of the Directorate-General for the Environment, Nº28, Setembro de 2007.

European Environment Agency. SKOVGAARD, M., HEDAL, N., VILLANUEVA, A., ANDERSEN, F.M. and LARSEN, H. (2008). Municipal Waste Management and greenhouse gases.

FELLNER, J., CENCIC, O., RECHBERGER, H., (2007). A new method to determine the Ratio of Electricity Production from Fossil and Biogenic Sources in Waste-to-energy plants. *Environmental Science & Technology* 2007, vol. 41, nº.7, 2579-2586.

FOTT, P., 1999. Carbon emission of coal and lignite: analysis of Czech coal data and comparison to European values. *Environmental Science & Policy* 1999, nº.2, 347-354.

Fundamentals of Physical Geography, 2006. Physicalgeography.net., <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9r.html> (consultado a 25 de Fevereiro de 2008)

GARG, A., SMITH, R., HILL, D., SIMMS, N., POLLARD, S. (2007). Wastes as Co-fuels: The policy framework for solid Recovered Fuel (SRF) in Europe, with UK implications. *Environmental Science & Technology*, 2007, VOL.41, nº14, 4868-4874.

GENDEBIEN, A., LEAVENS, A., BLACKMORE, K., GODLEY, A., LEWIN, K., WHITING, K.J., DAVIS, R., GIEGRICH, J., FEHRENBACH, H., GROMKE, U., BUFALO, N., HOGG, D., (2003). *Refuse derived fuel, current practice and perspectives- Final report*. European Commission – Directorate General Environment.

HILBER, T., Maier, J., SCHEFFKNECHT G., AGRANIOTIS, M., GRAMMELIS, P., KAKARAS, E., GLORIUS, T., BECKER, U., DERICHS, W., SCHIFFER, H., JONG, M., TORRI, L (2007). Advantages and possibilities of Solid Recovered Fuel Co-combustion in the European Energy Sector. *Air & Waste management Association*, 57:1178-1189, 2007.

IA (2007). *Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990 – 2005 Submitted Under the United Nations Framework Convention on Climate Change*. Instituto do Ambiente.

IEA BIOENERGY (2003). Municipal Solid Waste and its role in Sustainability – A position paper prepared by Executive Committee of IEA Bioenergy. *IEA Bioenergy*, <http://www.ieabioenergy.com>.

IPCC, (1997). *The Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Intergovernmental Panel on Climate Change, Reference Manual.

IPCC, (2002). *Climate Change and Biodiversity: Technical Paper*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

IPCC, (2005). *Special Report on carbon dioxide Capture and storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

IPCC, (2006). *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

IPCC, (2007). *Climate Change 2007: Synthesis Report*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

LESTANDER T. A. & RHEN, C., 2005. Multivariate NIR spectroscopy models for moisture, ash and calorific content in biofuels using bi-orthogonal partial least squares regression. *The Royal Society of Chemistry (2005)*, DOI:10.1039/b500103j. 130, 1182-1189.

LOPES, C., (2007). *O Mercado do Carbono*, INDÚSTRIA E AMBIENTE, Nº46, 3º Trimestre de 2007.

MARCOS, E., (2007). *O Mercado do Carbono*, INDÚSTRIA E AMBIENTE, Nº46, 3º Trimestre de 2007.

MARTINHO, G., PIRES, A. (2006). *Fase D – Alternativas para a utilização energética dos RSU e dos Fluxos especiais de resíduos*. Contrato nº10/04 – Relatório Final, Anexo D. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Janeiro de 2006.

MOHN, J., SZIDAT, S., FELLNER, J., RECHBERGER, H., QUARTIER, R., BUCHMANN, B., EMMENEGGER, L., (2007). Determination of biogenic and fossil CO₂ emitted by waste incineration based on ¹⁴CO₂ and mass balances. *Bioresource Technology (2007)*, DOI: 10.1016/j.biorech.2007.11.042.

MOLLER, J. (2007). Greenhouse Gas Balance of Different Waste Management Strategy. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*.

PEREIRA, Rui Pedro Soares da Cruz Ramalho (2006). Viabilidade económica e ambiental da utilização de Biomassa em Centrais Térmicas em Portugal. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

PIRES, A., 2006. Mais Valor para o valor dos cidadãos que vão ao embalão. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2006).

PNALE, 2004. Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão de CO₂ (PNALE) 2005-2007, Grupo de Trabalho PNALE.

QUADRELLI R. e PETERSON S. (2007). The energy-climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy 35 (2007)* 5938-5952.

SECIL, (2006). *SECIL DE PORTAS ABERTAS. Valorização de Resíduos*. SECIL – Companhia Geral de Cal e Cimento, SA Junho de 2006.

SEED (2005). Schlumberger Excellence in Educational Development, 2005. Science watch. SEED, <http://www.seed.slb.com/pt> (consultado a 25 de Janeiro de 2008).

SOYEZ, K. e PLICKERT, S. (2002). Mechanical-Biological Pre-Treatment of waste: State of the art and potentials of Biotechnology. *Acta Biotechnology* 22 (2002) 3-4, 271-284.

STREESE-KLEEGER, j., RITZKOWSKI, M., STEGMANN, R., (2007). Carbon credits trading with biological methane oxidation and in-situ stabilisation of landfills-premises and perspectives. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*.

WEISS, N.A., (1993). *Elementary Statistics*. 2ª Edição. Addison-Wesley Publishing Company.

W.B.C.S.D. e W.R.I., s.d. World Business Council for sustainable Development & World Resources Institute. The Greenhouse Gas Protocol. "A Corporate Accounting and Reporting standard", Revised Edition.

Anexos

Anexo I – Caracterização físico-química do refugo do embalão e do rejeitado do TMB.

Quadro A.I.1. Humidade do refugo do embalão por campanha.

Humidade (%)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
10	5,7	14,2	17,6	6,2	10,3	8,9	8,4	7,4	5
8,8	5	14,4	18,4	5,3	10,4	8,6	8,1	7,7	6,6
13,7	5,4	13	18,2	6,9	10,6	9,4	7,4	8,2	6,1
10,2	5,4	15	16,1	7,3	10,1	8	8,2	8,2	5,7
-	5	12,5	16,2	8,4	11,7	8,5	9	8,6	5,5
-	5,7	13	15,3	6,6	11,7	9,8	8,3	7,4	6
-	5,1	13,4	14,9	8,1	10,6	8,6	9,7	7,8	5,4
-	5,5	14,6	15,5	7,8	10,6	9,9	9,2	8,1	5,7
-	5	13,8	16,9	7,4	10,8	10,9	8,7	8,1	6,1
-	4,6	14,3	15,1	6,9	10,8	9,6	9,2	7,9	5,8
-	5,9	13,1	13,6	7,1	10,9	8,3	7,6	9,2	6,5
-	5,2	13,7	15,2	5,8	9,5	10	8,1	8,3	6,8
-	4,5	14,3	17,5	7,8	11,3	9,2	7,7	8,5	6,3
-	4,5	13,3	13,7	6,2	11,1	8,7	8,1	9,4	7,2
-	4,7	-	15,8	6,9	10,6	8,6	8,2	8,8	6,8
-	4,9	-	15,5	7,6	11,6	8,6	8,2	-	5,2
-	5,5	-	13,7	7,3	10,5	8,5	9	-	6,2
-	5,1	-	13,7	7,7	10,3	9,2	9,4	-	5,8
-	5,5	-	-	6,5	9,4	7,7	8	-	7
-	4,3	-	-	7,2	9,9	8,4	7,7	-	-
-	-	-	-	6,7	11	8,8	8,3	-	-
-	-	-	-	6,7	-	8,3	10,5	-	-
-	-	-	-	8	-	8,2	-	-	-
-	-	-	-	6,9	-	-	-	-	-
-	-	-	-	7,7	-	-	-	-	-
-	-	-	-	7,6	-	-	-	-	-

Quadro A.I.2. Humidade do rejeitado do TMB.

Humidade (%)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
32,1	31,7	31,3	33,7	27,8	34,9	33,9	26,9	26,6	24,1
32,1	31,1	30,9	33,5	29	36,3	35,9	27	25,5	25,7
32,4	28,3	31,9	32,8	28,7	34,8	35,3	27,4	25,7	24,6
-	30,4	33,8	33	28,3	36,2	33,8	28,2	26,3	24
-	30,8	32	32,2	30,4	35,6	36,9	28,4	26,3	25,2
-	31,6	32,8	32,7	27,7	35,8	34,6	27,2	25,1	25,7
-	30,3	31,4	34,1	29	36	34,1	27,8	26	24,8
-	31	31,6	33,2	27,2	36,8	32,9	27,8	27	24,9
-	30,5	30,2	32,2	26,6	35,2	34	28,7	27,3	24,8
-	33,3	31,8	32,6	28,2	36,4	35,8	27,1	25,8	25,6
-	31,2	31	32,2	27	35,3	36,3	27,4	25,1	24,8
-	32,2	31,2	32,5	28,4	34,1	34,3	27,4	25,9	29,5
-	-	32,2	31,9	27	33,8	36,3	28,4	26,1	29,4
-	-	32,5	30,7	26,9	35,6	32,7	29,8	30,6	27,4
-	-	-	32,5	27,3	34,8	35,2	30,5	26,7	25,7
-	-	-	33,5	27,9	35,1	34,9	27,9	24,7	24,5
-	-	-	-	27,7	35,8	34,4	30,5	25,6	26,2
-	-	-	-	27,4	36,7	34,1	28,1	-	25,1
-	-	-	-	28	36,8	34,4	29,3	-	-
-	-	-	-	28,4	37,2	32,5	-	-	-
-	-	-	-	28,9	34,8	31,6	-	-	-
-	-	-	-	27,8	35	34	-	-	-
-	-	-	-	26,8	-	-	-	-	-
-	-	-	-	26,7	-	-	-	-	-
-	-	-	-	29,2	-	-	-	-	-
-	-	-	-	27,2	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,7	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,3	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,6	-	-	-	-	-
-	-	-	-	29,1	-	-	-	-	-
-	-	-	-	26,6	-	-	-	-	-
-	-	-	-	26,1	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28	-	-	-	-	-
-	-	-	-	27,7	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,2	-	-	-	-	-
-	-	-	-	27,3	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,5	-	-	-	-	-
-	-	-	-	26,3	-	-	-	-	-
-	-	-	-	27,6	-	-	-	-	-
-	-	-	-	28,5	-	-	-	-	-

Quadro A.I.3. PCS do refugo do embalão por campanha (peso seco).

PCS (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
29,5	34,5	27,5	30,2	33,4	32	30,1	18,3	26,6	28,8
29,3	34,9	26,4	32,5	31,8	31,2	28,9	22,6	26,7	30,5
27,8	32,5	29,4	32,4	33,5	31,9	29,7	22,8	20,6	29,2
30	32,7	26,9	30,6	-	-	-	-	-	-
29,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.I.4. PCS do rejeitado do TMB por campanha (peso seco).

PCS (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
21	21,8	21,3	21,2	20,2	18,7	19,6	17	18,2	18,1
20,5	21,2	20,7	21	20,4	18,5	19,6	17,2	18,9	18,2
20,1	21,3	20,5	20,5	20,8	18,6	20	17,3	18,4	18,2
20,4	21,1	-	22	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.I.5. PCI do refugo do embalão por campanha (peso húmido).

PCI (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
24,2	30,5	21,2	22,9	29,2	26,5	25,0	14,6	22,2	24,8
23,9	30,9	20,4	24,9	27,7	25,7	23,9	18,6	22,2	26,4
22,6	28,8	22,9	24,9	29,3	26,3	24,7	18,7	16,7	25,0
24,6	28,9	20,8	23,3	-	-	-	-	-	-
24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.I.6. PCI do rejeitado de TMB por campanha (peso húmido).

PCI (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
12,3	13,1	12,4	12,1	12,7	10,0	10,8	10,3	11,4	11,6
11,7	12,7	12,0	11,9	12,9	9,8	10,8	10,4	11,9	11,6
11,5	12,7	11,9	11,5	13,1	9,9	11,0	10,5	11,5	11,6
11,7	12,6	-	12,5	-	-	-	-	-	-
11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.I.7. Cinzas do refugo do embalão por campanha.

Cinzas (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
10,2	9,1	12,1	7	8,9	8	10,2	10,6	9,9	14
8,2	10,6	8	5,9	10	8,3	8,6	9,1	9,5	13,4
8,5	10	12	6,1	8,8	8,6	8,4	9,7	10,8	17,2
13,3	10,1	11,1	4,9	9,5	-	-	-	-	-
11,2	11	9,3	-	8,2	-	-	-	-	-
10	9,1	12	-	8,4	-	-	-	-	-
11,1	6,9	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.I.8. Cinzas do rejeitado do TMB por campanha.

Cinzas (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
12,5	13,3	11,7	14,3	15,3	15,7	14,6	15,1	12,8	14,1
12,3	14,4	14	14,2	13,7	15,2	14,5	15	12,9	15,3
12,5	15,3	13,1	12,4	13,7	15,1	14,7	15,3	13,1	14,9
13,3	12,5	15,1	11	15,4	-	-	-	-	-
13,5	14,4	14,4	9,6	13,7	-	-	-	-	-
13,4	15,5	15,1	13,1	12,9	-	-	-	-	-
12,5	16,7	-	-	14	-	-	-	-	-
12,4	12,4	-	-	13,5	-	-	-	-	-
-	-	-	-	13,1	-	-	-	-	-
-	-	-	-	12,9	-	-	-	-	-
-	-	-	-	13,3	-	-	-	-	-
-	-	-	-	13,2	-	-	-	-	-

Anexo II – Caracterização elementar do refugo do embalão e do rejeitado do TMB.

Quadro A.II.1. Carbono do refugo do embalão por campanha.

Carbono (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
64,69	67,63	65,81	64,08	55,2	63,2	65,72	61,33	64,69	61,28
65,31	64,07	64,65	67,02	51,36	59,78	64,48	61,2	60,24	63,09
61,58	66,94	66,54	69,36	64,42	65,79	61,76	61,62	55,93	60,11
64,31	71,98	63,06	62,11	64	62,73	68,55	64,12	47,64	-
55,7	64,37	67,28	73,18	71,8	-	-	-	-	-
64,66	72,12	61,93	58,37	61,71	-	-	-	-	-
57,84	72,15	67,46	-	-	-	-	-	-	-
63,06	69,95	53,26	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.2. Carbono do rejeitado do TMB por campanha.

Carbono (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
48,97	46,87	48,16	49,75	44,73	49,42	47,18	44,37	47,4	47,42
48,61	48,55	51,46	55,51	46,88	45,77	47,66	44,8	45,44	46,36
48,83	52,8	51,08	43,59	46,07	46,63	47,87	44,2	47,38	46,07
50,03	49,99	56,3	48,09	46,87	46,5	45,58	45,07	47,33	-
48,97	49,49	50,39	50,44	45,14	-	-	-	-	-
51,93	48,84	48,52	49,37	48,01	-	-	-	-	-
52,6	54,04	47,64	-	-	-	-	-	-	-
48,52	48,99	50,36	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.3. Azoto do refugo do embalão por campanha.

Azoto (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
0,73	0,22	0,3	0,58	0,22	0,56	0,21	0,19	0,31	1,41
0,38	0,24	0,32	0,44	0,2	0,58	0,28	0,16	0,32	1,1
0,36	0,22	0,47	0,49	0,13	0,6	0,24	0,18	0,41	1,32
0,25	0,25	0,59	0,37	0,07	0,54	0,3	0,33	0,18	-
0,45	0,24	0,39	0,55	0,07	-	-	-	-	-
0,23	0,14	0,26	0,5	0,22	-	-	-	-	-
0,37	0,15	0,52	-	-	-	-	-	-	-
0,36	0,17	0,36	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.4. Azoto do rejeitado do TMB por campanha.

Azoto (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
0,92	0,34	0,62	1,16	0,34	0,55	0,43	0,16	0,61	0,38
0,75	0,33	0,8	0,96	0,19	0,45	0,47	0,12	0,51	1,05
0,71	0,38	0,63	0,88	0,16	0,47	0,42	0,12	0,94	4,85
0,52	0,36	0,92	0,89	0,17	0,45	0,46	1,1	0,23	-
0,77	0,37	0,95	0,86	0,42	-	-	-	-	-
0,67	0,46	0,61	0,84	-	-	-	-	-	-
0,58	0,35	1,12	-	-	-	-	-	-	-
0,66	0,37	0,72	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.5. Hidrogénio do refugo do embalão por campanha.

Hidrogénio (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
9,89	9,59	9,71	9,61	7,16	9,07	10,09	8,43	9,63	8,95
10,12	8,61	9,46	9,46	7,2	8,31	9,34	8,32	8,78	9,2
9,12	9,1	9,13	10,66	9,16	9,72	8,96	8,44	7,62	8,49
9,77	10,43	7,11	11,43	9,26	8,98	10,3	9,1	5,96	-
7,84	9,26	9,54	10,7	10,4	-	-	-	-	-
9,87	8,83	9,94	9,37	8,34	-	-	-	-	-
8,12	9,48	10,19	-	-	-	-	-	-	-
9,25	9,75	11,37	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.6. Hidrogénio do rejeitado do TMB por campanha.

Hidrogénio (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
5,93	5,64	5,19	6,32	5,78	5,88	5,69	5,43	6,28	5,62
5,74	5,91	6,55	7,46	6,35	5,58	5,81	5,33	5,85	5,43
6,02	6,59	5,33	5,37	5,77	5,78	5,78	5,13	5,94	5,34
5,95	5,97	7,87	7,61	5,86	5,54	5,51	5,37	5,93	-
5,5	5,97	6,48	8,24	5,66	-	-	-	-	-
6,43	5,78	6,14	6,56	6,02	-	-	-	-	-
6,72	6,69	6,14	-	-	-	-	-	-	-
5,85	5,58	7,38	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.7. Oxigénio do refugo do embalão por campanha.

Oxigénio (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
24,7	22,56	24,19	25,73	37,42	27,17	23,98	30,06	25,38	28,36
24,19	27,08	25,58	23,08	41,24	31,34	25,91	30,32	30,66	26,62
28,94	23,75	23,87	19,49	26,29	23,9	29,04	29,76	36,03	30,09
25,67	17,35	29,23	26,09	26,67	27,75	20,85	26,45	46,22	-
36,01	26,13	22,8	15,58	17,73	-	-	-	-	-
25,25	18,91	27,87	31,77	29,73	-	-	-	-	-
33,67	18,21	21,83	-	-	-	-	-	-	-
27,33	20,13	35,01	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.II.8. Oxigénio do rejeitado do TMB por campanha.

Oxigénio (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
44,18	47,16	46,03	42,76	49,15	44,16	46,71	50,04	45,71	46,58
44,9	45,22	41,2	36,07	46,78	48,2	46,06	49,75	48,21	47,16
44,44	40,23	42,96	50,16	47,98	47,12	45,93	50,55	45,73	43,74
43,5	43,69	34,92	43,42	47,11	47,52	48,46	48,46	46,51	-
44,77	44,16	42,18	40,45	49,04	-	-	-	-	-
40,98	44,93	44,73	43,23	45,56	-	-	-	-	-
40,1	38,93	45,1	-	-	-	-	-	-	-
44,97	45,05	41,55	-	-	-	-	-	-	-

Anexo III – Caracterização da Biomassa e da Não Biomassa no refugo do embalão e no rejeitado do TMB.

Quadro A.III.1. Não Biomassa do refugo do embalão por campanha.

Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
52,75	63,12	51,89	45,71	61,69	54,48	55,67	48,53	50,26	54,58
52,71	66,86	52,85	49,31	60,63	56,13	57,90	52,88	51,22	55,82

Quadro A.III.2. Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha.

Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
14,45	17,12	24,20	20,34	15,92	14,35	11,29	7,18	13,97	9,23
14,11	17,40	21,53	14,55	17,20	13,62	9,90	6,70	12,83	8,57
15,09	16,13	-	-	-	15,39	-	-	16,76	9,04

Quadro A.III.3. Carbono na fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha.

Carbono na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
83,66	78,9	82,09	85,1	79,6	82,88	80,6	82,87	81,24	79,61
83,99	81,17	82,23	85,72	81,35	83,58	81,63	81,69	77,65	81,23
83,73	84,83	85,03	84,87	82,59	81,79	84,91	85,38	79,65	82,39

Quadro A.III.4. Carbono na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha.

Carbono na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
83,73	80,83	68,89	71,54	69,69	73,59	84,90	51,99	79,61	82,83
84,45	81,55	67,20	73,45	71,55	74,19	79,75	67,40	81,32	82,92
77,13	81,85	67,94	74,11	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.5. Azoto na fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha.

Azoto na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
0,09	0,16	0,09	0,17	0,22	0,17	0,61	0,34	0,76	0,61
0,08	0,16	0,23	0,22	0,31	0,40	0,47	0,64	1,02	0,74
0,06	0,20	0,27	0,21	0,07	0,33	0,59	0,41	1,19	0,52

Quadro A.III.6. Azoto na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha.

Azoto na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
1,52	1,11	1,63	2,79	0,14	0,49	0,65	0,30	0,41	0,22
1,34	1,06	3,33	2,06	0,27	0,49	0,70	0,24	0,65	0,20
1,74	1,41	3,15	2,46	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.7. Hidrogénio na fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha.

Hidrogénio na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
13,83	12,84	13,62	11,15	11,40	14,31	13,57	13,38	13,72	11,99
14,37	12,17	13,76	13,93	12,63	14,82	14,10	13,06	13,19	12,96
14,25	14,72	14,50	14,25	13,49	13,89	14,57	11,85	13,02	11,91

Quadro A.III.18. Hidrogénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha.

Hidrogénio na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
12,89	12,22	8,66	8,36	10,49	10,42	12,24	7,98	12,61	12,08
12,76	12,47	8,15	9,41	10,53	10,72	11,05	10,79	12,03	12,00
11,61	12,67	8,21	9,87	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.9. Oxigénio na fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha.

Oxigénio na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
2,42	8,10	4,21	3,58	8,78	2,64	5,21	3,42	4,27	7,78
1,56	6,50	3,78	-	5,71	1,20	3,80	4,60	8,14	5,07
1,96	-	-	0,68	3,85	3,99	-	2,37	6,15	5,17

Quadro A.III.10. Oxigénio na fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha.

Oxigénio na fracção Não Biomassa (% peso seco)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
1,86	5,84	20,81	17,32	19,69	15,50	2,20	39,73	7,37	4,87
1,46	4,92	21,31	15,08	17,65	14,60	8,50	21,58	6,00	4,88
9,52	4,06	20,69	13,56	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.11. PCI da fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha (peso húmido).

PCI (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
31,74	37,56	34,53	29,07	37,69	34,51	35,27	34,57	34,17	33,96
-	36,04	33,48	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.12. PCI da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha (peso húmido).

PCI (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
25,76	23,95	19,22	22,43	22,35	21,01	15,55	20,78	26,22	22,49
-	-	-	-	-	-	-	-	25,62	-

Quadro A.III.13. PCS da fracção Não Biomassa do refugo do embalão por campanha (peso seco).

PCS (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
38,12	41,89	42,90	37,55	42,71	41,13	41,29	40,03	39,55	38,40
-	40,29	41,68	-	-	-	-	-	-	-

Quadro A.III.14. PCS da fracção Não Biomassa do rejeitado do TMB por campanha (peso seco).

PCS (MJ/kg)									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
41,11	37,75	31,35	36,78	33,73	35,91	26,92	31,52	38,21	32,72
-	-	-	-	-	-	-	-	37,39	-